

UNIVERSITE DE GENEVE

Faculté des sciences

Institut de chimie physique

Professeur B.-P. Susz

Recherches
sur divers composés d'addition
d'aldéhydes et de cétones
avec des acides de Lewis

THÈSE

présentée à la faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Franchino FILIPPINI

de

Airolo (TI)

THÈSE N° 1545

1970

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1971

UNIVERSITE DE GENEVE

Faculté des sciences

Institut de chimie physique

Professeur B.-P. Susz

Recherches
sur divers composés d'addition
d'aldéhydes et de cétones
avec des acides de Lewis

THÈSE

présentée à la faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Franchino FILIPPINI

de

Airolo (TI)

THÈSE N° 1545

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1971

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur B. Susz, directeur de thèse, et d'une commission composée des professeurs E.A. Lucken et R. Monnier, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 14 décembre 1970

Le Vice-Doyen:

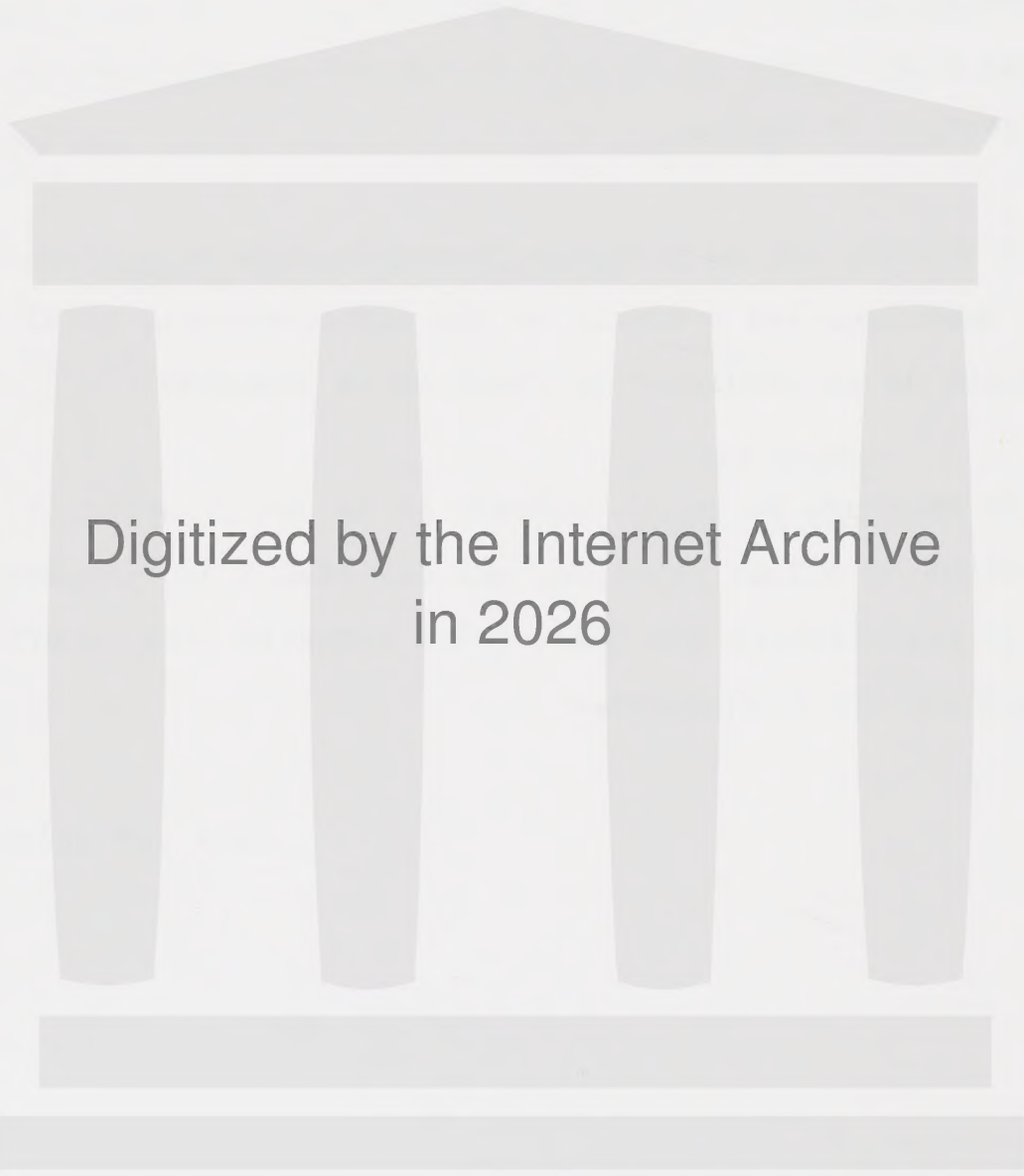
Jean Müller

Thèse No. 1545

Les présentes recherches ont été effectuées au cours des années 1968-1970, sous la direction de Monsieur le professeur B.-P. Susz, au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève.

J'exprime ici ma profonde reconnaissance au professeur B.-P. Susz pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

Je remercie le Dr. G. Oulevey et le Dr. J. Weber de l'Institut de chimie physique, qui ont établi les programmes pour la calculatrice CDC 3800, grâce auxquels j'ai pu effectuer les calculs des fréquences.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545925_0027

1. INTRODUCTION

1.1.1. Généralités

Il existe de nombreux composés d'addition formés par l'union de deux espèces moléculaires, dont chacune est considérée comme chimiquement saturée.

Le mécanisme de réaction est facilement interprété, car l'une des espèces moléculaires contient un atome susceptible d'élargir son enveloppe de valence pour inclure un nombre d'électrons plus grand que celui présent dans le même atome dans la molécule originale. Ces molécules sont des accepteurs électroniques et appartiennent à la classe des acides de Lewis si elles acceptent une paire d'électrons. L'autre espèce moléculaire comprend une ou plusieurs paires d'électrons libres; elles peuvent donc présenter des propriétés de donneurs d'électrons (base de Lewis); ces derniers sont par exemple des composés organiques carbonylés. Dans la plupart des cas, il se forme alors, entre les molécules du donneur et de l'accepteur, une liaison covalente dative assez stable pour pouvoir exister à l'état solide et en solution.

Plusieurs recherches sur ces composés d'addition ont été entreprises dans les laboratoires de l'Institut de Chimie physique; elles ont porté jusqu'ici sur une série d'acides de Lewis et des donneurs électroniques comportant toujours un groupe carbonyle. Chalandon et Lachavanne (1,2) ont étudié par spectro-

métrie infrarouge l'acétophénone et la benzophénone additionées successivement des acides de Lewis AlBr_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3 et HgCl_2 et les complexes acétone. BF_3 et di-n-propylcétone. BF_3 . Chalandon a complété son travail par la détermination du moment de dipôle de ce dernier composé. Rossetti (3,4) a étudié l'influence d'un substituant fixé en position méta ou para sur l'abaissement de la fréquence carbonyle lors de la formation du composé d'addition avec TiCl_4 ou ZnCl_2 . Cassimatis (5), Wührmann (6) et Oulevey (7) ont travaillé sur des chlorures d'acyle et TiCl_4 . Cassimatis (8) a complété l'étude des composés d'addition formés par l'acétone et CH_3COCl avec TiCl_4 par le calcul des constantes de force d'après la méthode GF de Wilson (9) en adoptant des modèles simplifiés, le groupe méthyle étant traité comme un point matériel. Il a pu conclure que le caractère de la double liaison du carbonyle est considérablement diminué par l'addition dative sur l'acide de Lewis. L'abaissement de l'ordre de la liaison est d'environ 21% pour le chlorure d'acétylène et de 17% pour l'acétone. B. Torre-Mori (10) a poursuivi l'étude du benzoate de méthyle ainsi que celle de son composé d'addition avec TiCl_4 et le calcul simplifié des constantes de force de PhCOOMe.TiCl_4 . A partir des fréquences observées elle a pu déterminer la constante de force f_{CO} , la part de cette dernière dans l'énergie de vibration, les coordonnées de déplacement des atomes et conclure que l'ordre de la liaison s'est abaissé de 18% par rapport à celui de la liaison carbonyle non perturbée. Petitpierre (11) a étudié les composés d'addition de quelques

acides aromatiques: benzoïque, p-toluique, mésitoïque et cinnamique, avec les accepteurs électroniques SbCl_5 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 et ZnCl_2 . Il a complété son travail par le calcul des fréquences de vibration d'un modèle simplifié de PhCOOH et PhCOOH.TiCl_4 , ce qui lui a permis d'essayer de définir plus exactement la signification des fréquences du groupe carbonyle en fonction des diverses coordonnées de vibration. Jaccard (12) a travaillé sur les composés d'addition qu'il a obtenus entre les chlorures de benzoyle méta et para-substitués et les acides de Lewis SbCl_5 et TiCl_4 . Weber (13) a entrepris des recherches sur les composés d'addition de quelques aldéhydes aliphatiques et aromatiques: acétaldéhyde, chloral, benzaldéhyde, aldéhydes anisique, p-toluique, cinnamique, p-nitrobenzaldéhyde, vanilline et les accepteurs électroniques TiCl_4 , FeCl_3 et CoCl_2 . Il a étudié les variations des abaisssements de la fréquence carbonyle mesurés après formation de la liaison dative. Il a aussi effectué le calcul des constantes de force $f_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ et $f_{\text{CH}_3\text{CHO.TiCl}_4}$, ce qui lui a permis de définir plus exactement la signification des fréquences observées. Certains des composés d'addition mentionnés ci-dessus avaient déjà été préparés. Dilke et Eley (14), lors de l'étude de la réaction de Gattermann-Koch, ont obtenus les composés benzaldéhyde. AlBr_3 , benzaldéhyde. AlCl_3 , benzaldéhyde. ZrCl_4 , 2 benzaldéhyde. TiCl_4 et benzaldéhyde. FeCl_3 , mais ils n'avaient pas entrepris d'étude spectrométrique. Les seuls travaux de spectrographie de vibration de composés d'addition d'aldéhydes antérieurs à ceux de Weber sont les suivants. Raskin (15) a préparé et étudié par spectrométrie

Raman le composé benzaldéhyde. SbCl_3 . Schwartz & Berndt (16) ont enregistré les spectres IR de $(\text{PhCHO})_2 \cdot \text{TiCl}_4$, $(m\text{-NO}_2\text{PhCHO})_2 \cdot \text{TiCl}_4$ et $(\text{PhCH=CHCHO})_2 \cdot \text{TiCl}_4$; d'après leurs observations la fréquence carbonyle ne subirait qu'un faible abaissement de l'ordre de 20 cm^{-1} par rapport aux aldéhydes de départ. Kawaguchi et Ogura (17) ont effectué la synthèse et l'analyse d'un composé cristallin préparé en partant d'acroléïne et CuCl . Ils signalent un abaissement de la fréquence carbonyle de 30 cm^{-1} et un déplacement de 90 cm^{-1} de la fréquence $\text{C} = \text{C}$. Ces auteurs ont conclu que la coordination avec le cuivre était due principalement à la liaison π de $\text{C} = \text{C}$.

Yamade (18) et Yamamoto & Kambara (19) ont travaillé sur des sels de l'aldéhyde salicylique et du salicylate de méthyle avec des métaux tels que Na(I) , Ti(IV) et Cu(I) . Ils ont pu remarquer que la fréquence carbonyle du complexe sodé dispersé dans le nujol s'élève de 17 cm^{-1} tandis que celle du composé du Ti s'abaisse de 20 cm^{-1} par rapport à la valeur observée pour l'aldéhyde salicylique. Bertoluzza & coll. (20) en étudiant l'acroléïne et l'acétaldéhyde absorbés sur un catalyseur silice-alumine ont mesuré un abaissement considérable de la fréquence carbonyle. Pour CH_3CHO l'abaissement est d'environ 100 cm^{-1} et les auteurs l'attribuent à l'absorption sur un site de Lewis.

Myhre & coll. (21) ont préparé des composés d'addition du mésitaldéhyde avec des acides minéraux tels que BF_3 , HClO_4 , HI , HBr HCl . Dans leur étude spectrale, ils signalent de très faibles abaisssements de la fréquence carbonyle (10 à 38 cm^{-1}). Duffin & Tucker (22) ont obtenu à l'état cristallisé des composés d'addition à partir d'aldéhydes aromatiques et^{de} chlorure chromique, Sur la base des abaisssements mesurés par spectrométrie IR, ils ont pu conclure à la formation d'une liaison dative entre la base et l'acide de Lewis.

1.1.2. Objet du travail

L'objet de la présente recherche est la synthèse et l'étude des composés d'addition de quelques aldéhydes aliphatiques et aromatiques ainsi que de quelques cétones aromatiques: chloral, formaldéhyde, benzaldéhyde, α - naphtaldéhyde, β - naphtaldéhyde, 9 - anthraldéhyde, benzophénone et α - α' dinaphtylcétone et des accepteurs électroniques SbCl_5 , SnCl_4 , ZnCl_2 , HgCl_2 et NbCl_5 . Nous avons choisi SbCl_5 à cause de l'effet assez marqué qu'il est susceptible de provoquer sur la répartition électronique dans la fonction carbonyle. Quant à ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , on a voulu reprendre en partie le travail de Paoloni & Marini-Bettoli (23) en utilisant une autre méthode de préparation des composés d'addition.

Pour SnCl_4 et NbCl_5 nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier également les variations des abaisssements de la fréquence carbonyle $\Delta\omega$ qui pourraient être mesurées après formation de la liaison dative et de les comparer avec des acides donnant de faibles $\Delta\omega$ pour mieux expliquer les spectrogrammes IR de ces derniers.

Le seul travail en RMN du proton sur les composés d'addition d'aldéhydes qui ait fait l'objet d'une publication a été effectué par Greenvald & Rabinovitz (24). Ces derniers ont étudié l'effet de la complexation avec BF_3 sur une série de benzaldéhydes. R. Weber (Thèse 1970 (23)) a aussi entrepris une étude en RMN de l'acétaldéhyde et de quelques benzaldéhydes para-substitués et leurs composés d'addition avec TiCl_4 . La variation de déplacement chimique du proton aldéhydique est de l'ordre de ± 10 Hz et bien inférieure à celles des autres protons présents dans l'aldéhyde de départ. Il était donc indiqué d'étudier également la résonance du proton pour les composés nouveaux que nous avons préparés.

1.2. Méthodes d'investigation

1.2.1. Analyse élémentaire

Pour chaque complexe, nous avons déterminé la teneur en carbone, hydrogène, chlore et métal accepteur (Sb, Zn, Cd, Hg et Sn).

L'analyse élémentaire des composés d'addition à l'état solide nous a permis de déterminer leur stoechiométrie relativement à la base et l'acide de Lewis. Les travaux cités ainsi que les résultats que nous avons obtenus montrent qu'en règle générale ce rapport est de 1 mole de base pour 1 mole d'acide (type 1:1) ou parfois de deux moles de base pour une mole d'acide (type 2:1). Dans un seul cas nous avons obtenu le rapport moléculaire 1:2.

1.2.2. Spectrographie infrarouge

Les spectres d'absorption IR nous ont permis d'étudier les variations des fréquences de vibration propres aux différentes fonctions présentes dans la molécule, lors de la formation du composé d'addition et de juger par là des modifications électroniques apportées par la complexation.

1.2.3. Calcul des fréquences de vibration et des constantes de force du formaldéhyde et de son composé d'addition avec SbCl_5

Ces calculs ont été entrepris dans le but de déterminer dans quelle mesure les constantes de force des liaisons de la molécule de l'aldéhyde formique libre se différencient de celles des mêmes liaisons de l'aldéhyde complexé, en vue d'évaluer les déplacements électroniques lors de la formation de la liaison dative.

C'est en établissant ces calculs d'après la méthode GF de Wilson (9) que l'on a pu obtenir des valeurs numériques, ceci en utilisant la calculatrice électronique CDC 3800 de l'Etat de Genève.

Nous avons ainsi pu déterminer l'abaissement de l'ordre de la liaison C=O lors de la complexation.

1.2.4. Résonance magnétique nucléaire

Pour compléter les résultats obtenus par spectrométrie IR, nous avons entrepris une étude en RMN de ^1H des complexes d'addition solubles. Cette étude nous a permis d'apprécier quelles sont les variations provoquées par l'addition de SbCl_5 et SnCl_4 sur la densité électronique des protons et sur l'anisotropie due à la liaison carbonyle et au cycle aromatique.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Produits utilisés

Paraformaldéhyde $(CH_2O)_x$: MERCK Erg. B.

Chloral: FLUKA puriss., anhy., stabilisé, Eb. 97°

Benzaldéhyde: GIVAUDAN, purum, purifié par formation
du composé bisulfite, puis redistillé,
Eb. 178° ,

1- Naphtaldéhyde: FLUKA, purum Eb. $148 - 150^\circ$

2- Naphtaldéhyde: KOCH-LIGHT purum, F 60.5°

9- Anthraldéhyde: KOCH-LIGHT purum, F $104 - 105^\circ$

Benzophénone: FLUKA purum, recristallisée dans l'éthanol,
F $47-48^\circ C$

$\alpha - \alpha'$ dinaphtylcétone, F $101 - 102^\circ$

Pentachlorure d'antimoine: SIEGFRIED, purum, Eb. 140°

Tétrachlorure d'étain: SIEGFRIED, purum, Eb. 114.1°

Chlorure de zinc: MERCK, p.an, anhydre

Chlorure de cadmium: FISHER, anhydre

Chlorure mercurique: MERCK, pro analysi

Pentachlorure de niobium: FLUKA, puriss.

Tétrachlorure de carbone: MERCK, puriss., redistillé
sur P_2O_5 , Eb. 77°

Chlorure de méthylène: FLUKA, purum, redistillé
sur P_2O_5 , Eb. 38° .

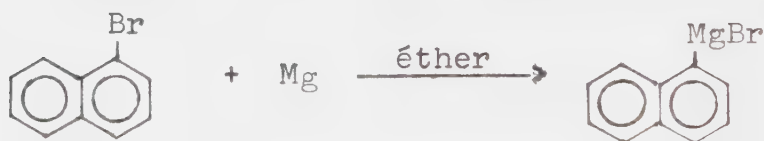
Benzène: MERCK, p. an, Eb. $80-81^{\circ}$

Chlorure de 1 - naphtoyl: SCHUCHARDT, puriss.

1 - Bromonaphtalène, FLUKA, puriss., F. $4-5^{\circ}$

2.2. Préparation de 1' α - α' dinaphtylcétone

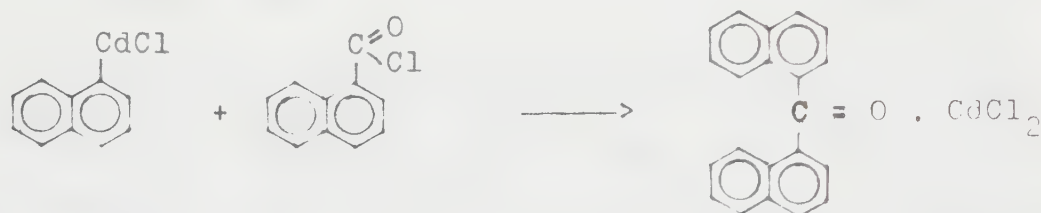
Cette substance n'existant pas dans le commerce, nous avons dû en faire la synthèse par réaction de Grignard. A cet effet, nous avons préparé le composé organomagnésien de 1' α - bromonaphtalène;



Comme il n'est pas très recommandé d'ajouter le chlorure d'acyle à ce dernier composé pour obtenir la cétone, celle-ci pouvant réagir assez facilement avec l'organomagnésien présent en excès, nous avons - pour éviter cette suite de réactions - transformé celui-ci en composé organocadmien d'après la réaction (25) :



En ajoutant une quantité équimoléculaire de chlorure d' α - naphtoyl on a obtenu l' α - α' dinaphtylcétone sous forme du composé d'addition orange qui précipite selon la réaction:



nous avons **récupéré** la **cétone** par hydrolyse du complexe et l'avons purifiée par double recristallisation dans l'alcool.

2.3. Préparation des composés d'addition

2.3.1. A l'état solide

Ces composés, étant sensibles à l'humidité ont été préparés dans une cage à gants, dont l'air est desséché par circulation à travers une tour remplie de silicagel et par du déshydratant pour dessicateurs MERCK (produit en granules à base de P_2O_5) contenu dans une capsule. Le taux d'humidité relative ne dépasse ainsi pas la valeur de 4%. Avant d'être employé, l'appareillage, en verrerie rodée, est placé dans la cage à gants pendant 12 heures. Il est constitué par un ballon à 4 cols muni d'un puits à thermomètre,

d'un agitateur (Vibromischer), d'une ampoule à robinet avec compensation de pression et d'un réfrigérant à reflux, avec un tube rempli de CaCl_2 anhydre à son extrémité.

Pour la préparation des composés d'addition à partir de SbCl_5 et SnCl_4 , une solution de ces derniers (0,05 mole dans 30 ml CCl_4 anhydre) est ajoutée goutte à goutte à la solution d'aldéhyde (0,05 mole dans 100 ml du même solvant) se trouvant dans le ballon. Celui-ci est toujours plongé dans un bain de glace pour éviter que la chaleur dégagée au cours de la réaction ne produise un échauffement de la solution. La suspension du complexe, qui se forme instantanément, est agitée pendant 2 h. Le précipité est ensuite filtré sur verre fritté à l'intérieur de la cage à gants, lavé une fois avec 30 ml de CCl_4 , puis une deuxième fois avec le même volume de pentane, séché sous vide toujours à l'abri de l'humidité. Le composé $\text{H}_2\text{CO}.\text{SbCl}_5$ a été préparé d'après la méthode décrite par Klages et Zange (26).

Pour la préparation des composés à partir de NbCl_5 , ZnCl_2 , CdCl_2 et HgCl_2 , on pèse environ 3 g d'acide de Lewis dans le ballon de réaction, et ajoute 50 ml de CCl_4 . L'acide est très peu soluble. Une quantité équimoléculaire d'aldéhyde en

solution dans CCl_4 , est rapidement ajoutée à la suspension d'acide. L'agitation, qui dure de 2 à 3 jours, est assurée par un agitateur magnétique. Le mélange change de couleur au fur et à mesure de la formation du complexe. Le composé d'addition formé est filtré et lavé à l'abri de l'humidité comme on l'a indiqué plus haut. Les composés préparés se conservent bien à la température ordinaire, à l'abri de l'humidité et de la lumière.

Les composés d'addition obtenus à partir de CdCl_2 et HgCl_2 ont été préparés également d'après la méthode de **Paoloni & Marini-Bettolo** (23). On fait réagir une solution aqueuse saturée de CdCl_2 ou de HgCl_2 avec 0.03 mole d'aldéhyde. Etant donné que le composé organique n'est pas soluble dans l'eau, on agite fortement pour faciliter la formation d'une dispersion. Dans ces conditions, la réaction est rapide et le complexe se sépare sous la forme d'une poudre microcristalline. On agite encore pendant 2 heures puis on filtre le précipité sur verre fritté, lave une fois avec une solution saturée d'acide de Lewis, sèche sur assiette poreuse et ensuite abandonne pendant une nuit dans un dessiccateur contenant une capsule de desséchant Merck à base de P_2O_5 . Ces composés ne craignent pas l'humidité atmosphérique ni la lumière du jour.

Tous les composés préparés ont été obtenus avec la stoechiométrie 1:1 à l'exception de deux, comme on peut le voir

d'après le tableau 2.1. Dans le cas de SnCl_4 , nous avons toujours obtenu des complexes 2:1, même lorsque nous avons fait réagir l'aldéhyde et l'acide de Lewis dans le rapport 1:1. De même, dans le cas de CdCl_2 réagissant en milieu non aqueux, nous avons obtenu un composé 1:2, alors qu'en effectuant la même synthèse en milieu non aqueux nous avons isolé un complexe ayant la stoechiométrie 1:1.

2.3.1. En solution

On prépare des solutions 0.2 M d'aldéhyde et de SbCl_5 ou SnCl_4 dans le chlorure de méthylène, qui est un bon dissolvant ne présentant aucune bande d'absorption dans la région de la vibration de valence carbonyle. Le composé d'addition est obtenu en solution 0.1 M en mélangeant des volumes égaux de solutions d'aldéhyde et d'acide de Lewis.

Dans le cas du chloral, on a ajouté un excès de SbCl_5 pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du complexe. On a toujours vérifié l'équilibre de cette formation par spectrométrie infrarouge, puisque les deux fréquences $\omega(\text{C}=\text{O})$ et $\omega(\text{C}=\text{O}-\text{A})$ d'intensité variable peuvent être simultanément observées dans le spectrogramme.

2.4. Analyse

2.4.1. Carbone et hydrogène

Ces éléments ont été dosés par microanalyse d'après

Pregl.*

2.4.2. Chlore

Un échantillon est hydrolysé par une solution de NaOH 5%. La suspension est acidifiée au moyen d'acide acétique et le chlore est dosé par argentométrie potentiométrique. Dans certains cas où l'hydrolyse du chlore n'a pas donné de résultats satisfaisants, cet élément a dû être dosé par gravimétrie (précipitation sous forme de AgCl).

2.4.3. Antimoine

Une prise est minéralisée dans un creuset de porcelaine par H_2SO_4 avec quelques gouttes de H_2O_2 concentrée, chauffée au bec bunsen jusqu'à dégagement abondant de vapeurs de SO_3 . Le liquide résiduel est repris avec une solution de HCl. Sb^{+5} formé est dosé par iodométrie.

* Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été effectué par le Dr. Kurt Eder que nous tenons à remercier ici.

2.4.4. Etain

Un échantillon est hydrolysé dans un creuset de porcelaine par une solution de H_2SO_4 diluée, puis calcinée au bec Bunsen et pesée comme SnO_2 .

2.4.5. Zinc, Cadmium, Mercure

Ces éléments sont dosés par complexométrie (27).

La titration s'effectue en milieu tamponné (ammoniaque - chlorure d'ammonium), à l'aide d'une solution 0,1 m de complexon III, à la température ordinaire, en utilisant comme indicateur du Noir ériochrome.

Dans le tableau 2.1, nous résumons les propriétés physiques des corps préparés et les résultats de l'analyse des composés d'addition que nous avons isolés à l'état solide. Les points de décomposition ont été déterminés à l'aide de l'appareil de Tottoli.

2.5 Appareillage d'enregistrement des spectres infrarouges

Les spectres d'absorption ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre PERKIN-ELMER 521, avec réseaux optiques. Les

composés solides ont été placés entre deux fenêtres NaCl sous forme d'une dispersion dans le nujol ou le poly-chlorotrifluoro-éthylène de formule $(C_2ClF_3)_n$, substance huileuse ne présentant pas d'absorption dans la région allant de 4000 à 1350 cm^{-1} que l'on trouve dans le commerce sous le nom de "Hostaflon".

Pour certains aldéhydes et cétones de départ, solides à la température ordinaire, nous avons utilisé la technique de la dispersion dans KBr, qui est ensuite soumise à une pression élevée (250 atm.) sous vide pour obtenir une pastille transparente au rayonnement IR, de 4000 à 425 cm^{-1} .

Les solutions dans le chlorure de méthylène sont introduites dans une cellule à liquide dont la distance est de $200\text{ }\mu$. L'absorption propre du dissolvant ne gêne pas l'étude de la région dans laquelle apparaissent les bandes dues au groupe carbonyle. Pour étudier les vibrations $CO(CH)$ aldéhydique, nous avons utilisé comme dissolvant le tetrachlorure de carbone qui ne présente aucune absorption gênante dans la région $3200-2700\text{ cm}^{-1}$. Afin d'enregistrer le spectre du formaldéhyde nous avons utilisé une cellule ayant une longueur de 10 cm , maintenue à la température de $100^\circ C$ en l'entourant avec une bande chauffante. A cette température, le polymère $(CH_2O)_x$ placé dans une nacelle interne se dépolymérise partiellement en régénérant le formaldéhyde monomère gazeux sous une pression suffisante pour permettre l'enregistrement d'un excellent spectre (fig. 1).

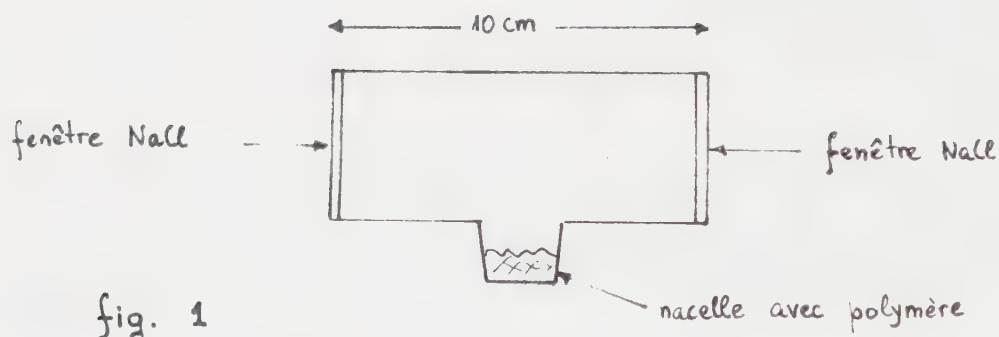


fig. 1

2.6. Appareillage d'enregistrement des spectres RMN

Les mesures ont été faites au moyen d'un appareil PERKIN-ELMER R 12. Elles ont toutes porté sur la résonance des protons ^1H . Les solutions d'aldéhydes et des composés d'addition correspondants ont été placés dans des tubes en verre spécialement mis au point pour ces mesures, obturés à l'intérieur d'une cage au moyen d'un bouchon en matière plastique pour éviter toute évaporation de dissolvant ainsi que l'action de l'humidité atmosphérique. Nous avons exécuté ces expériences dans les conditions suivantes: fréquence de résonance imposée 60 MHz, largeur de balayage 600 Hz, durée de prise du spectre 120 sec., température 35 °C. Les valeurs τ des déplacements chimiques exprimés en ppm de la fréquence imposée, ont été déterminées par rapport au tétraméthysilane (TMS), aux protons duquel on attribue le déplacement $\tau = 10$ ppm. On a pour une variation de déplacement chimique

$$\Delta\tau = \frac{-\Delta\nu(\text{Hz})}{60} \quad \text{ppm.}$$

Mais il faut remarquer que nous n'avons pas introduit de

TMS dans les solutions à étudier pour éviter tout risque de décomposition ou de réaction TMS - acide de Lewis. Nous avons déterminé sur les spectres les valeurs τ' par rapport aux pics satellites dus à ^{13}C de CH_2Cl_2 , le dissolvant employé. Nous avons donc pris comme étalon la **moyenne des valeurs** de ces deux pics satellites pour laquelle nous avons adopté la valeur $\tau = 4.70$ par rapport à TMS. On a donc :

$$\tau = 4.70 + \tau' \text{ ppm}$$

Le pouvoir de résolution du spectromètre étant de ± 0.6 Hz, les déplacements chimiques τ sont donnés par l'appareil avec une appréciation de ± 0.6 Hz, soit 1/100 ppm. Sur le papier d'enregistrement, 1 mm correspondant à 1,2 Hz, nous estimons l'appréciation de nos valeurs τ à ± 0.03 ppm.

2.8. Décomposition des composés d'addition

Dans un dessiccateur contenant un petit cristalliseur rempli d'eau, on a placé une capsule contenant environ 0,5 g de composé d'addition. L'air du dessiccateur est évacué et la pression de vapeur d'eau est maintenue pendant 2 à 3 heures. Les produits de décomposition sont ensuite abandonnés dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 . Le résidu est soumis à un examen par spectrométrie IR qui nous permet de vérifier la présence de l'aldéhyde ou de la cétone de nouveau libérée. Il faut se rappeler que les aldéhydes sont des corps qui peuvent facilement réagir pour donner des produits de condensation (aldolisation) ou de dismutation selon les réactions bien connues de Cannizzaro, Döbner et Tischenko.

Tableau 2.1. : analyse élémentaire et propriétés des
composés d'addition obtenus.

Composé d'addition	Analyse élémentaire					Propriétés physiques
		% C	% H	% Cl	% Me	
$\text{H}_2\text{CO}.\text{SbCl}_5$	Calc.	3.65	0.61	43.9	46.9	blanc-jaune
	Trouv.	3.79	0.88	53.7	46.9	déc. dès 99°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}.\text{SbCl}_5$	Calc.	20.75	1.49	43.7	30.1	rose
	Trouv.	20.87	1.55	42.9	29.9	déc. dès 100°
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2.\text{SnCl}_4$	Calc.	34.48	2.61	29.9	33.1	blanc-rose
	Trouv.	35.57	2.56	29.3	24.8	déc. dès 131°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}.\text{ZnCl}_2$	Calc.	34.63	2.50	29.2	37.6	orange
	Trouv.	34.39	2.66	28.7	37.5	déc. dès 109°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}.\text{CdCl}_2$	Calc.	29.05	2.09	24.5	36.3	blanc
	Trouv.	28.87	2.13	23.8	39.4	déc. dès 115°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}.2\text{CdCl}_2$	Calc.	17.78	1.27	30.0	47.6	blanc
	Trouv.	17.22	1.42	29.1	46.4	déc. dès 132°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}.\text{HgCl}_2$	Calc.	22.26	1.60	18.8	53.1	blanc
	Trouv.	21.76	1.57	18.3	51.6	déc. dès 64°
$1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}.\text{SbCl}_5$	Calc.	29.02	1.77	38.9	26.3	jaune-vert
	Trouv.	29.40	1.85	36.9	25.1	déc. dès 185°
$2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}.\text{SbCl}_5$	Calc.	29.02	1.77	38.9	26.3	jaune-vert
	Trouv.	28.81	1.93	37.9	25.3	déc. dès 165°
$9\text{-C}_{14}\text{H}_9\text{CHO}.\text{SbCl}_5$	Calc.	35.66	2.00	35.1	24.1	bordeaux
	Trouv.	35.16	2.20	35.1	27.7	déc. dès 172°
$\text{benzophénone}.\text{SbCl}_5$	Calc.	32.44	2.09	36.8	25.3	jaune soufre
	Trouv.	32.66	2.28	36.3	24.8	déc. dès 145°
$\text{benzophénone}.\text{NbCl}_5$	Calc.	34.52	2.23	39.2	20.5	jaune or
	Trouv.	35.00	2.10	40.6	-	déc. dès 111°
$\alpha\text{-}\alpha'\text{ dinapht}.\text{SbCl}_5$	Calc.	43.38	2.42	30.5	21.7	brun-violet
	Trouv.	42.90	2.69	29.5	21.0	déc. dès 154°

3. INTERPRETATION DES SPECTRES D'ABSORPTION IR

3.1. Vibration de valence (C=O)

3.1.1. Généralités (voir fig. 3.1 à 3.6)

Tous les aldéhydes et les cétones, qui ont fait l'objet de notre étude, soit dispersés dans le nujol ou l'hostaflon, soit en solution dans le chlorure de méthylène ou le tétrachlorure de carbone, sont caractérisés par la présence d'une forte bande d'absorption due à la fréquence carbonyle, qui se situe entre 1640 et 1770 cm^{-1} .

Chez tous les composés d'addition, la fréquence associée à la fonction carbonyle disparaît (soit en dispersion dans le nujol ou l'hostaflon soit en solution dans le chlorure de méthylène à des concentrations de l'ordre de 0.1 M). Mais dans le spectre de vibration, il y a apparition entre 1479 et 1715 cm^{-1} d'une nouvelle fréquence désignée comme vibration de valence du carbonyle perturbé $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$.

Nous en concluons, en accord avec les résultats obtenus lors de précédents travaux (13), que l'addition de l'accepteur électronique se fait sur l'atome d'oxygène du groupe carbonyle

Fig. 3.1. : fréquences IR du formaldéhyde, du chloral et de leurs composés d'addition.

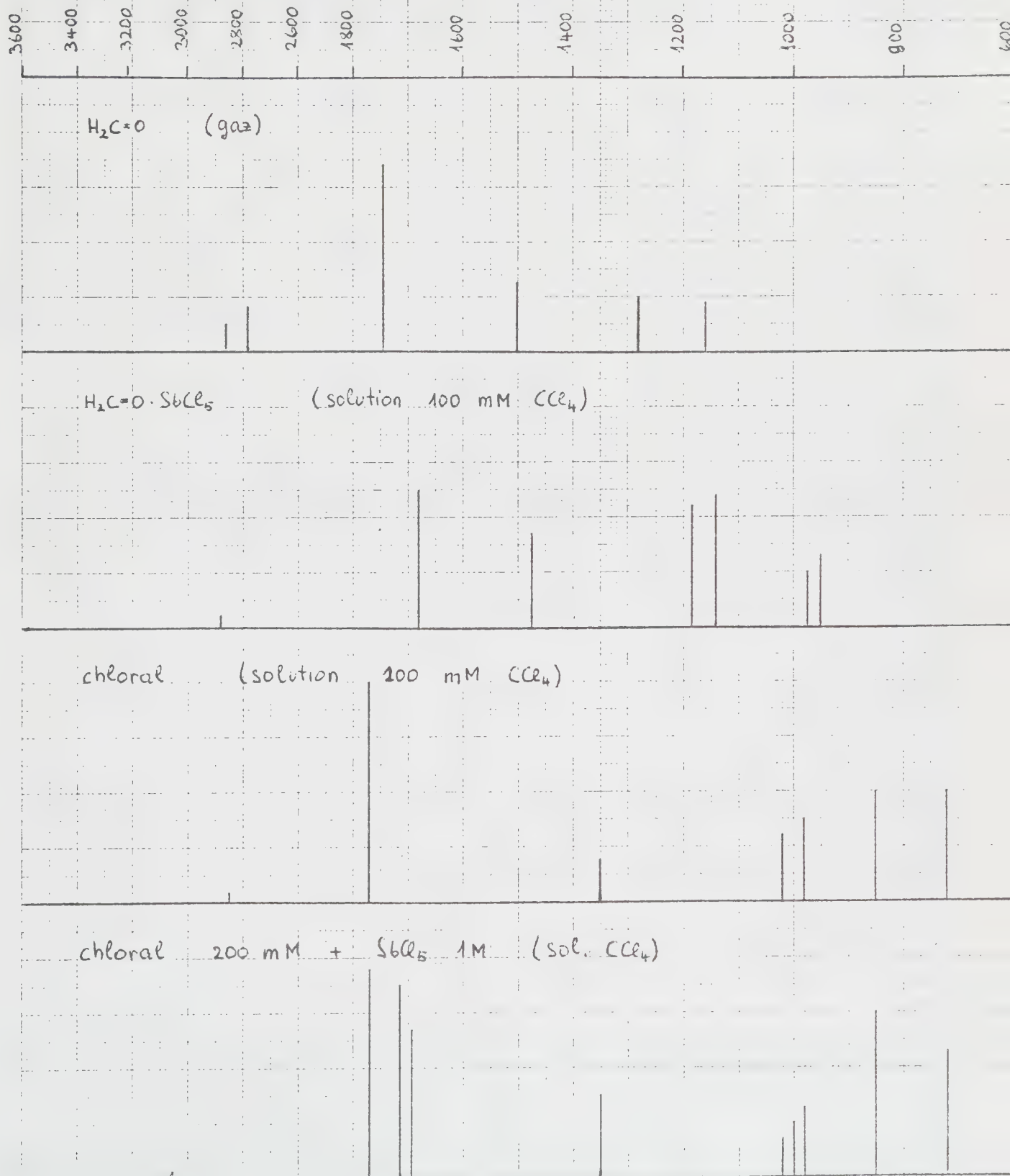


Fig. 3.2. : fréquences IR du benzaldéhyde et de ses composés d'addition.

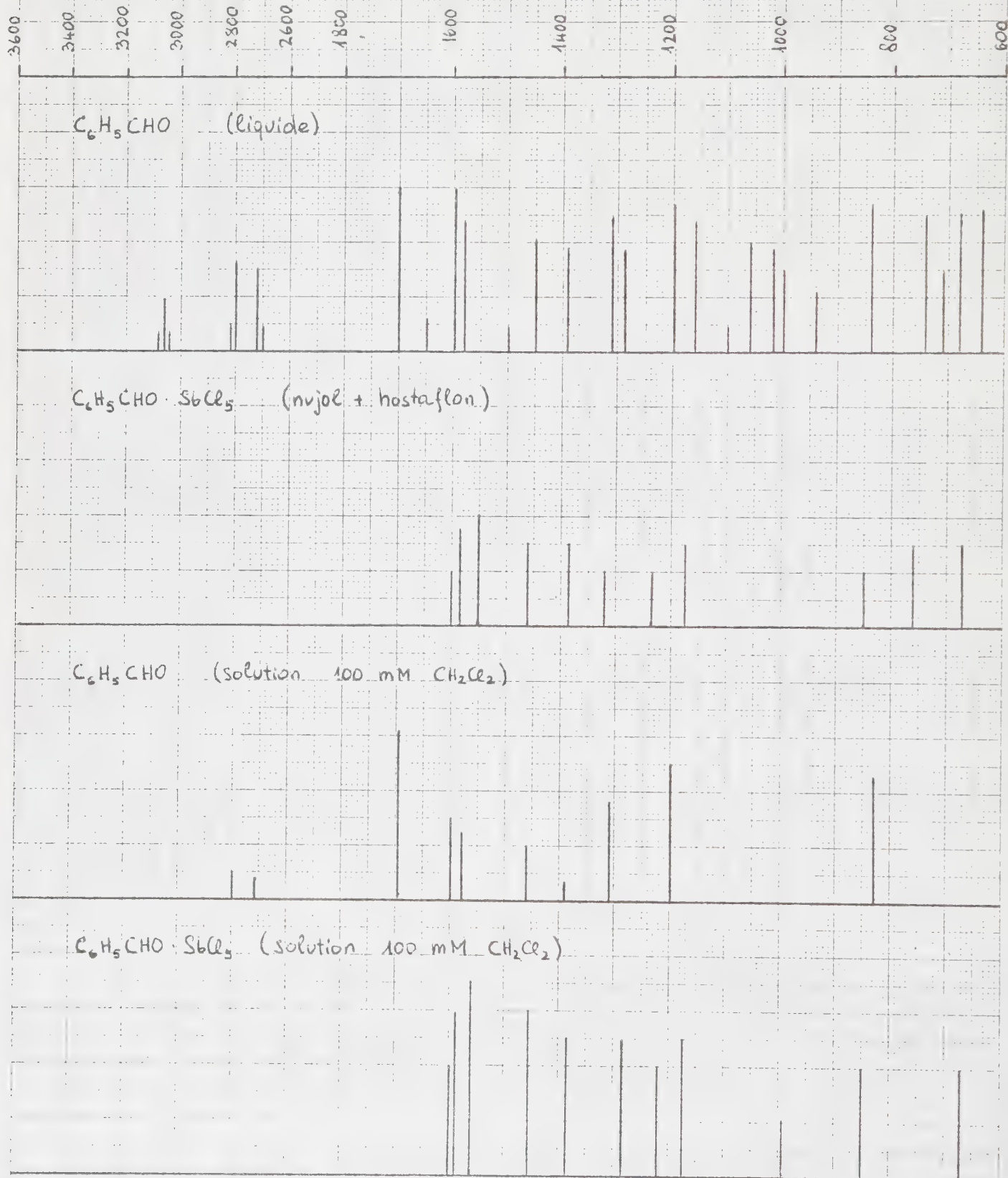


Fig. 3.3. : fréquences IR des composés d'addition du benzaldéhyde.

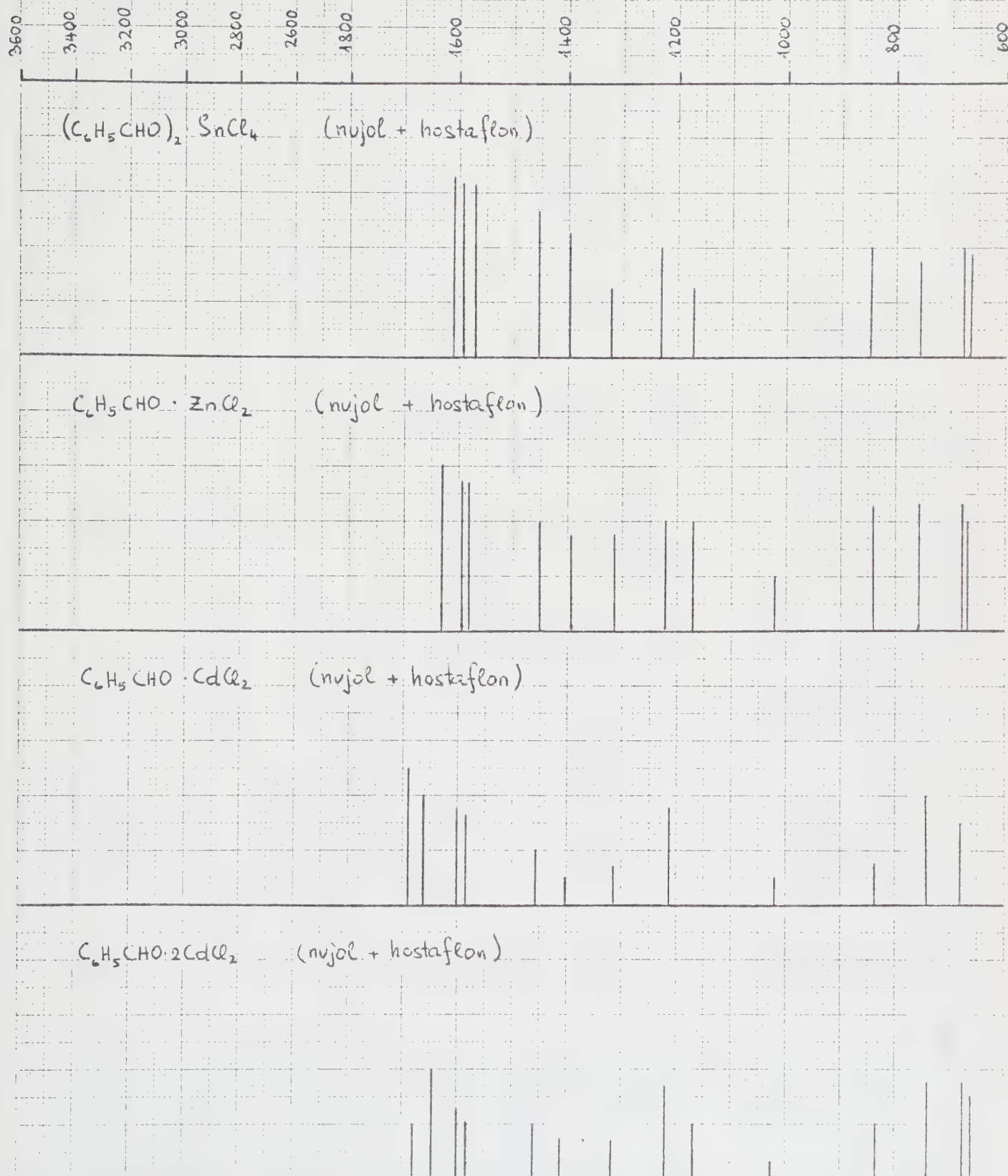


Fig. 3.4. : fréquences IR de l' α et β -naphtaldéhyde et de leurs composés d'addition.

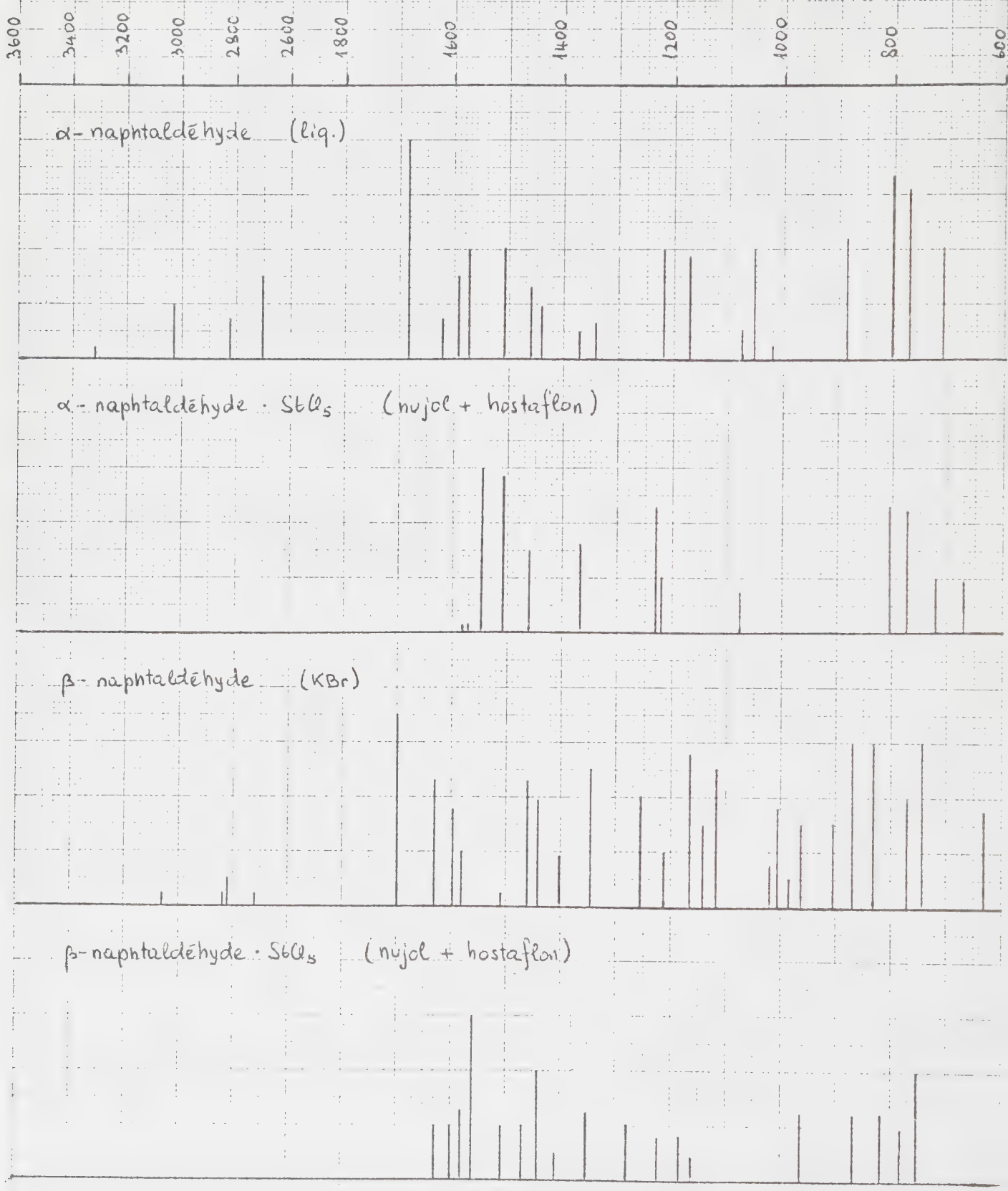


Fig. 3.5. : fréquences IR du 9-anthraldéhyde, de la benzophénone et de leurs composés d'addition.

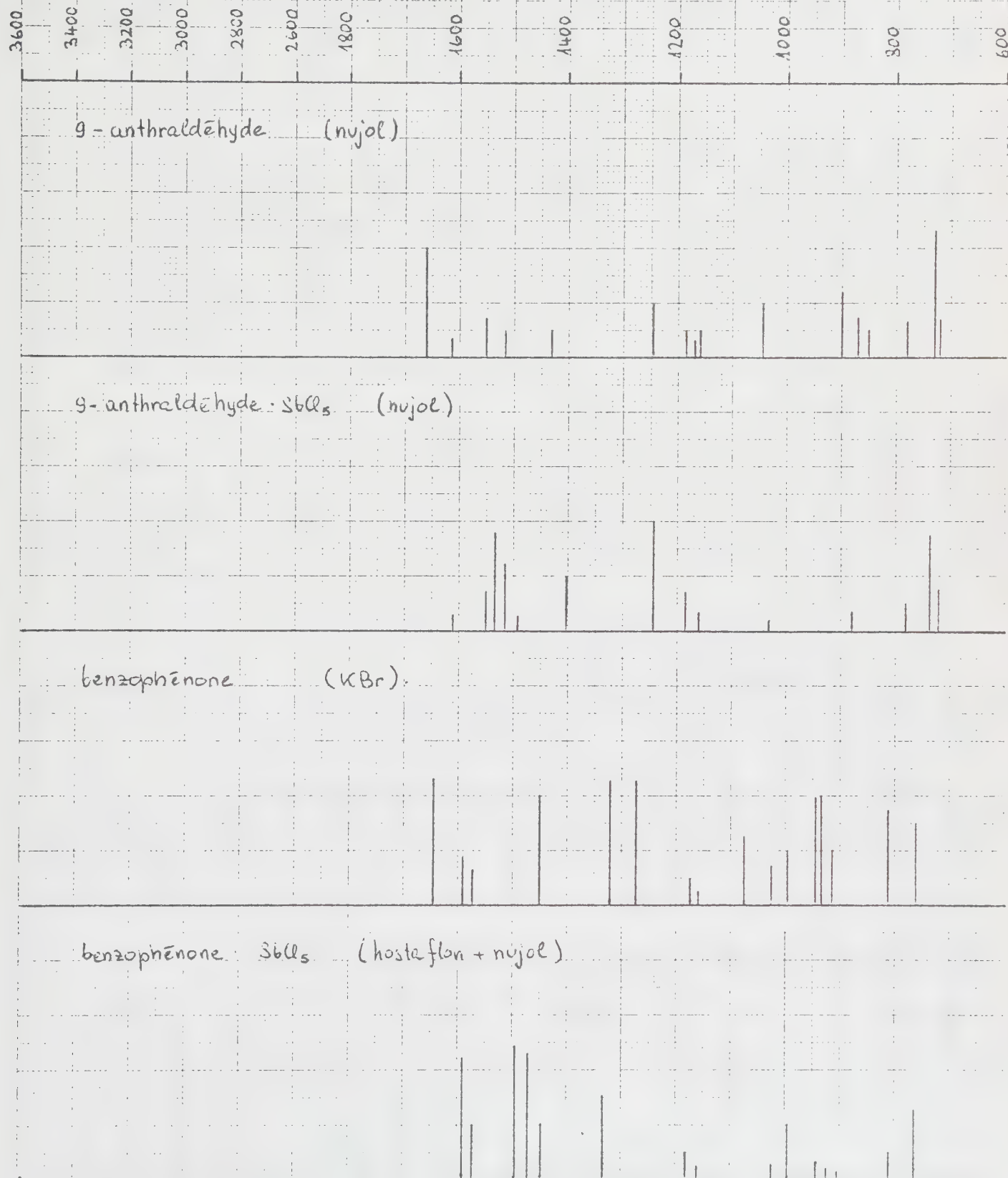


Fig. 3.6. : fréquences IR de la benzophénone, de l' α - α' dinaphtylcétone et de leurs composés d'addition.

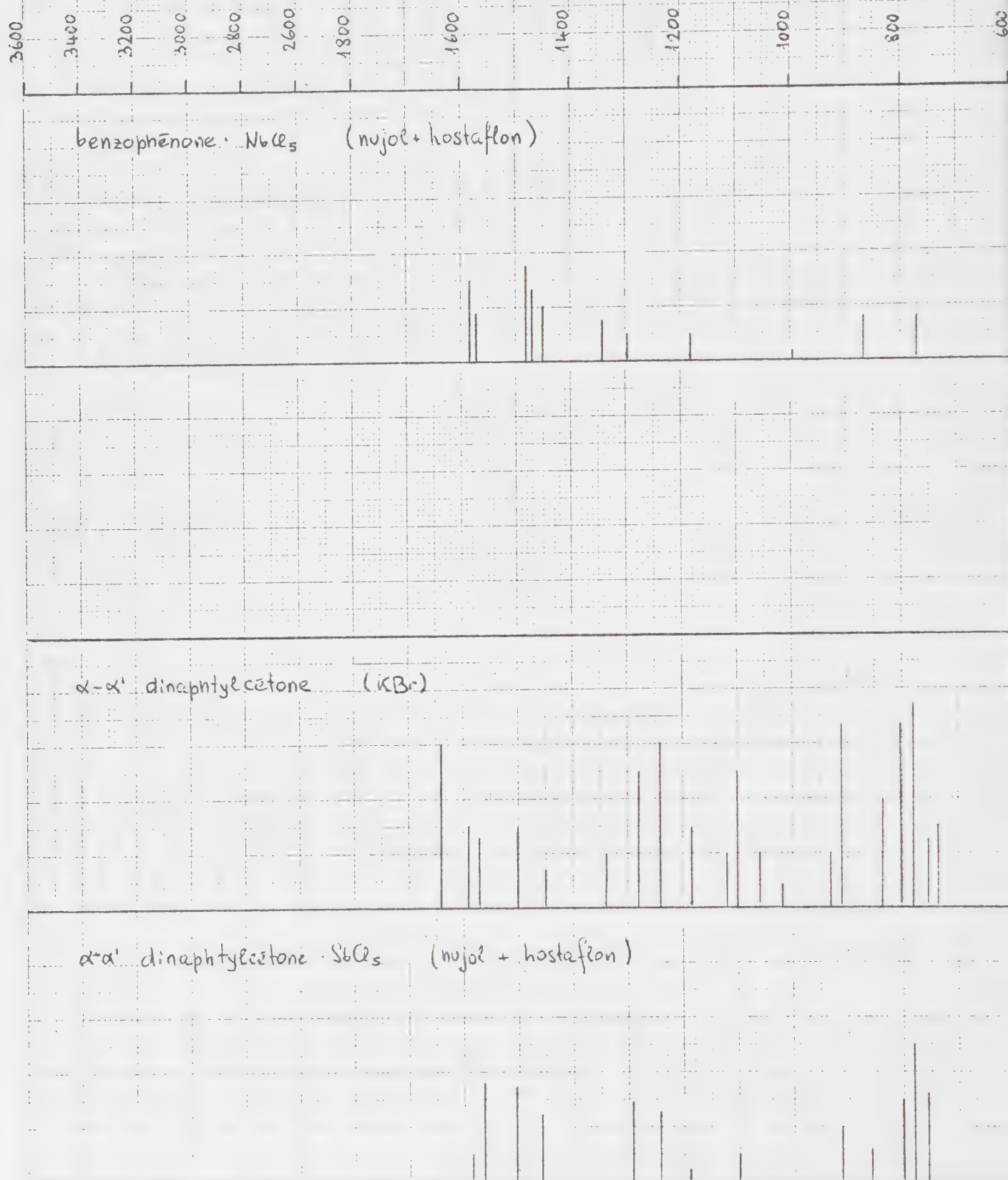


Tableau 3.1: Fréquences carbonyle d'aldéhydes et de cétones et de leurs composés d'addition (cm⁻¹)

Composés étudiés	Aldéhyde Cétone (liquide ou solide)	Composés d'addition	$\Delta\omega(C=O)$	Solution dans CH ₂ Cl ₂ ou CCl ₄ *		
				Aldéhydes Cétones	Composés d'addition	
chloral	1769	-	-	1771	1715	-56
formaldéhyde	1744(gaz)	1656	-88	-	1675*	-69
enzaldéhyde	1705	1552	-153	1695	1560	-135
-Naphtaldéhyde	1684	1547	-137			
-Naphtaldéhyde	1697	1558	-139			
-Anthraldéhyde	1663	1536	-127			
Benzaldéhyde) ₂	1705	1609	-96			
enzaldéhyde	1705	1628	-77			
enzaldéhyde	1705	1690	-15			
enzaldéhyde	1705	1645	-60			
enzaldéhyde	1705	1695	-10			
enzophénone	1646	1684	-167			
enzophénone	1646	1479	-155			
- α' dinaphtylcétone	1639	1496	-71			
		1565				

par une liaison dative. Celle-ci détermine, dans la molécule du "donneur" surtout, des déplacements intramoléculaires de charges négatives vers cet atome d'oxygène, qui entraînent la diminution du caractère de double liaison du groupe C=O et abaissent la fréquence de vibration associée à cette fonction, comme cela a été observé pour un nombre important de composés d'addition donneur-accepteurs électroniques.

3.1.2. Fréquence perturbée dative $\omega(\text{C}=\text{O} \longrightarrow)$; résonance entre cette fréquence et les fréquences δa et δb benzéniques ("quasi-dégénérescence essentielle")

La symétrie des molécules des cétones et des aldéhydes aromatiques qui ont fait l'objet de notre travail et de leurs composés d'addition est très basse. Le seul élément de symétrie présent au maximum est le plan des noyaux des atomes de la molécule (groupe ponctuel C_s). Récemment, Rasmussen & coll. (28), à l'aide de rayons X, ont pu déterminer la structure du composé $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ et ils ont établi que ce complexe d'addition possède un plan de symétrie; seuls 2 atomes de chlore sont situés de part et d'autre de ce plan.

Les vibrations benzéniques δa et δb (notation de Wilson) s'effectuent dans ce plan et sont donc symétriques par rapport à celui-ci; elles appartiennent à la race A' . Dans les composés de départ, la fréquence carbonyle, qui appartient à la même

symétrie, est suffisamment isolée pour qu'un couplage soit de faible importance. Dans certains composés d'addition, en revanche, la fréquence carbonyle est assez fortement abaissée pour venir se placer au voisinage des fréquences benzéniques. Un phénomène de résonance intervient alors et les valeurs mesurées, ainsi que les intensités des bandes, ne correspondent plus d'une manière simple aux constantes de force et aux variations de moment de dipôle des liaisons individuelles.

Pour tenter cependant d'obtenir des valeurs de la fréquence carbonyle perturbée des composés d'addition permettant des études comparatives, Rossetti et Susz (3) ainsi que Jaccard (12) et Weber (13), ont tenté de corriger dans certains cas les fréquences $\omega(\text{C=O} \longrightarrow)$ expérimentales en utilisant la théorie de la perturbation des niveaux quasi-dégénérés (29), admettant l'hypothèse approchée d'une énergie de couplage $W_{12} = W_{21}$ nulle entre les fréquences δa et δb , qui se trouvaient déjà en résonance dans les composés de départ. On espère que l'erreur ainsi commise sera relativement faible comparativement aux corrections proposées.

Le système d'équations suivant nous a permis de calculer la fréquence carbonyle dative $\omega(\text{C=O} \longrightarrow)$ corrigée de la résonance

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E_i & 0 & W_{13} \\ 0 & E_2^0 - E_i & W_{23} \\ W_{13} & W_{23} & E_3^0 - E_i \end{vmatrix} = 0$$

où E_i = est l'énergie des fréquences mesurées sur les spectres (E_i empruntant successivement les valeurs E_1, E_2, E_3 des nombres d'ondes ω_i en résonance),

E_1^0 et E_2^0 = énergies des vibrations benzéniques des aldéhydes de départ,

E_3^0 = énergie de la fréquence $\omega(\text{C=O} \longrightarrow)$ corrigée,

W_{13} et W_{23} = énergies de couplage avec les fréquences benzéniques.

Nous avons évidemment:

$$E_3^0 = E_1 + E_2 + E_3 - E_1^0 - E_2^0$$

et nous obtenons:

$$W_{13} = \sqrt{\frac{(E_1^0 - E_1)(E_1^0 - E_2)(E_1^0 - E_3)}{E_2^0 - E_1^0}}; \quad W_{23} = \sqrt{\frac{(E_1 - E_2^0)(E_2 - E_2^0)(E_3 - E_2^0)}{E_2^0 - E_1^0}}$$

Toutes les valeurs d'énergie sont exprimées par commodité en cm^{-1} .

Nous avons admis que la résonance se produisait lorsque:

- a) le calcul des énergies de couplage ne conduisait pas à des valeurs imaginaires;

- b) les intensités et les fréquences des bandes d'absorption benzéniques étaient modifiées par rapport aux composés de départ (voir tableau 3.2).

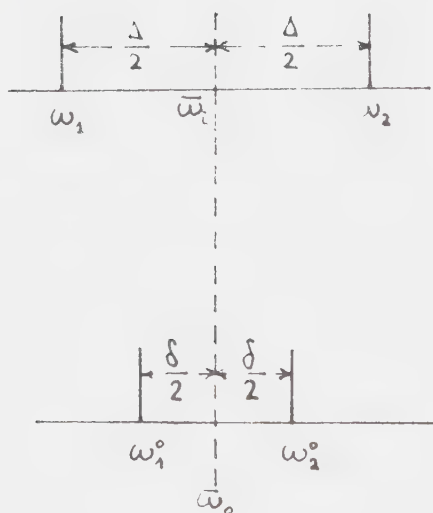
Les composés d'addition suivants remplissent ces deux conditions: benzaldéhyde. SbCl_5 , (benzaldéhyde) $_2$. SnCl_4 , benzaldéhyde. ZnCl_2 . Pour les autres composés les intensités des bandes 8a et 8b ne sont pas modifiées par rapport aux composés de départ. Ce phénomène de résonance n'apparaît donc pas pour tous les complexes. Dans certains cas la fréquence carbonyle perturbée est si fortement abaissée qu'elle se trouve de nouveau trop éloignée des fréquences benzéniques pour qu'il puisse y avoir résonance. Dans d'autres cas encore, la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ demeure en revanche trop élevée pour que le phénomène se produise.

3.1.3. Fréquence perturbée dative $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$; dégénérescence accidentelle de cette fréquence

Tous les composés d'addition que nous avons étudiés sont caractérisés par la disparition de la fréquence associée à la fonction carbonyle. Dans le spectre d'absorption nous observons l'apparition d'une nouvelle fréquence désignée comme vibration de valence du carbonyle ($\text{C}=\text{O} \rightarrow$) (voir 3.1.1).

Dans trois cas cette nouvelle vibration est accompagnée d'une deuxième fréquence proche. Nous observons deux bandes voisines complètement séparées. Nous pensons que ce doublet pourrait être composé d'une fréquence $\omega(C=O \rightarrow)$ accompagnée d'harmoniques ou de combinaisons de fonda mentales de même symétrie (dégénérescence accidentelle ou résonance de Fermi).

Dans les trois cas que nous venons de citer nous nous trouvons en face de la situation suivante:



cas idéal
(sans résonance)

cas idéal
(sans résonance)

$$\bar{\omega}_c = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = \omega_0$$

Sur nos spectrogrammes nous observons ω_1 et ω_2 , ce qui nous permet de connaître sans difficulté la valeur de $\bar{\omega}_1$ et $\bar{\omega}_0$. Pour essayer d'obtenir des valeurs de la fréquence carbonyle permettant des études comparatives nous devons recourir au système ω_1^0 et ω_2^0 . On a d'après (30):

$$\begin{vmatrix} \omega_1^0 - \omega_i & W_{12} \\ W_{12} & \omega_2^0 - \omega_i \end{vmatrix} = 0$$

où:

ω_i peut prendre successivement les valeurs ω_1 et ω_2

ω_1^0 et ω_2^0 sont les valeurs corrigées de la résonance de Fermi.

W_{12} les énergies de couplage entre les deux vibrations, que l'on exprime par commodité en cm^{-1} .

Nous obtenons:

$$\omega_1 = \frac{\omega_1^0 + \omega_2^0}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1^0 - \omega_2^0)^2 + 4 W_{12}^2} = \bar{\omega}_0 + \frac{\Delta}{2} \quad (1)$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_1^0 + \omega_2^0}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1^0 - \omega_2^0)^2 + 4 W_{12}^2} = \bar{\omega}_0 - \frac{\Delta}{2} \quad (2)$$

Δ étant la séparation observée du doublet, $\Delta = \omega_1 - \omega_2$

Les deux équations nous prouvent que $\bar{\omega}_1$ (la valeur de la moyenne de ω_1 et ω_2) est égale à $\bar{\omega}_0$ (la valeur de la moyenne de ω_1^0 et ω_2^0). Nous ne pouvons cependant pas calculer directement ω_1^0 et ω_2^0 . Pour cela la connaissance des intensités intégrées des bandes se trouvant en résonance est nécessaire (31).

La mécanique quantique nous donne

$$I_1 = (\alpha \sqrt{I_1^0} + \beta \sqrt{I_2^0})^2 \quad (3)$$

$$I_2 = (-\beta \sqrt{I_1^0} + \alpha \sqrt{I_2^0})^2 \quad (4)$$

où I_1 et I_2 = intensité des bandes en résonance,

$$\alpha = \sqrt{\frac{\Delta + \delta}{2\Delta}} \quad \text{et} \quad \beta = \sqrt{\frac{\Delta - \delta}{2\Delta}} \quad (\delta = \omega_1^0 - \omega_2^0)$$

α et β = facteurs de normation des fonctions propres des vibrations

(1) et (2), dont la somme des carrés doit donner l'unité

$$(\alpha^2 + \beta^2 = 1)$$

pour respecter l'équation évidente: $I_1 + I_2 = I_1^0 + I_2^0$

et où δ est la séparation des fréquences sans résonance de Fermi

Etant donné que l'intensité de l'harmonique ou de la combinaison de fondamentales avant la résonance de Fermi est négligeable, ce que montrent les spectrogrammes des composés de départ correspondants où les deux bandes du doublet disparaissent complètement, nous pouvons admettre sans erreur

appréciable que $I_2^0 = 0$. En tenant compte de cette dernière remarque et en divisant l'équation 3 par l'équation 4 nous avons :

$$\delta = \frac{I_1/I_2 - 1}{I_1/I_2 + 1} \cdot \Delta \quad (5)$$

Après correction des spectrogrammes de l'erreur due à la superposition partielle des deux bandes (fréquences ω_1 et ω_2) et la détermination du rapport entre les intensités I_1/I_2 , nous avons pu calculer facilement δ , puis les valeurs de ω_1^0 et ω_2^0 (tableau 3.3).

Dans les composés $\text{PhCHO} \cdot (\text{CdCl}_2)_2$ et $\text{PhCHO} \cdot \text{CdCl}_2$ nous pensons que la bande $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$, dans les deux cas, vient à se trouver en résonance avec le même harmonique ou la même combinaison de fondamentales, $\omega_2^0 = 1674 \text{ cm}^{-1}$ pour le premier complexe et $\omega_2^0 = 1673 \text{ cm}^{-1}$ pour le deuxième. Dans le premier composé d'addition la vibration carbonyle perturbée apparaît à une fréquence plus basse que celle de ω_2^0 tandis que pour le composé $\text{PhCHO} \cdot \text{SbCl}_5$, elle apparaît à une fréquence plus élevée que celle de l'harmonique.

Tableau 3.2: Fréquences $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ corrigées de la résonance

Composé	Fréq. benz (cm^{-1})		Fréq. non corr. (cm^{-1})		Fréq. corr. (cm^{-1})		En. de couplage (cm^{-1})	
	ω_1^0	ω_2^0	ω_1	ω_2	ω_3	ω_3^0	$\Delta\omega$	W_{23}
PhCHO.SbCl ₅ *	1595	1583	1601	1587	1560	1570	-125	14
PhCHO.SbCl ₅	1595	1583	1599	1586	1552	1559	-146	14
(PhCHO) ₂ .SnCl ₄	1595	1583	1593	1571	1609	1595	-110	20
PhCHO.ZnCl ₂	1595	1583	1595	1579	1628	1624	-81	16

Tableau 3.3: Fréquences $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ corrigées de la résonance de Fermi

Composé	Fréq. observées		I_1 / I_2	Fréq. corr. (cm^{-1})		
	ω_1	ω_2		ω_1^0	ω_2^0	$\Delta\omega$
PhCHO(CdCl ₂) ₂	1645	1680	1.95	1652	1674	-53
PhCHO.CdCl ₂	1690	1661	1.11	1677	1673	-28
Cl ₃ CHO.SbCl ₅ *	1715	1693	1.38	1708	1700	-63

* Composés en solution

3.2. Recherche d'une corrélation entre les fréquences
 $\omega(C=O)$, et les abaissements de fréquence $\Delta\omega(C=O)$ d'aldéhydes
avec la constante de Hammett σ_r

3.2.1. Généralités

Streitwieser Jr. (32) a rassemblé une série de données qui lui ont permis de constater que pour les réactions de substitution électrophile des hydrocarbures aromatiques on pouvait utiliser la relation du type de Hammett,

$$\log. \frac{K_r}{K_\alpha} = \sigma_r \rho$$

où K_r = constante d'équilibre de la réaction électrophile considérée pour l'hydrocarbure aromatique, dans la position r.

K_α = constante d'équilibre de la réaction considérée pour le naphthalène, dans la position α .

ρ = coefficient dépendant de la réaction envisagée,

σ_r = coefficient dépendant de l'hydrocarbure et de la position r dans laquelle se fait la réaction; coefficient dit "constante σ_r de Hammett".

Hydrocarbure	Position r	σ_r
Benzène	1	-7.8
Naphtalène	1	0
Naphtalène	2	-3.4
Anthracène	9	8.1

La substitution électrophile standard choisie est la réaction de protonation dans HF liquide pour laquelle on a choisi $\sigma = 1$.

σ_r nous donne directement une mesure de la basicité relative de la position r dans chaque hydrocarbure aromatique. Toutes les valeurs de σ_r ont été déterminées après avoir fixé $\sigma_\alpha = 0$ pour la position α de la molécule de naphthalène. Les valeurs σ_r sont croissantes dans l'ordre benzène, β - naphthalène, α - naphthalène, 9 - anthracène. La basicité croissante du centre de réaction sur lequel est fixé le groupe CHO doit influencer aussi d'une façon régulière certaines propriétés de ce dernier.

Nous nous sommes donc demandés si l'on pouvait établir une corrélation linéaire entre les valeurs de la fréquence du groupe carbonyle et ces constantes du type de Hammett, puisque ces dernières dépendent, comme les fréquences de vibration, du type et des positions dans ces hydrocarbures aromatiques.

Rossetti & Susz (3) ont montré que l'on pouvait obtenir de bonnes corrélations linéaires $\omega(C=O) = a\sigma + b$ pour des acétophénone méta et para-substituées et pour les composés d'addition correspondants avec $TiCl_4$ ou $ZnCl_2$ avec σ_p ou σ_m de Hammett (33). Jaccard (12) a établi aussi une corrélation linéaire pour des

Composés d'addition de chlorures d'acide méta et para-substitués avec TiCl_4 ou SbCl_5 . En revanche, il a obtenu une mauvaise corrélation linéaire pour les composés de départ, il en a déduit que les effets électroniques agissant sur la liaison carbonyle étaient plus complexes que chez les acétophénones correspondantes.

Weber (13) a établi les mêmes corrélations pour les aldéhydes benzoïques para-substitués et leurs composés d'addition avec TiCl_4 . Il a aussi calculé une bonne corrélation des abaisssements de la fréquence $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ en fonction de σ_p .

Nous nous rendons bien compte qu'une corrélation correcte devrait se faire avec les constantes de force $F_{\text{C}=\text{O}}$. Cependant, dans un domaine relativement limité de variation de $\omega(\text{C}=\text{O})$, cette dernière varie approximativement linéairement avec $F_{\text{C}=\text{O}}$.

3.2.2. Résultats et conclusions

Nous avons calculé les corrélations linéaires et établi les diagrammes de la fréquence carbonyle $\omega(\text{C}=\text{O})$ des aldéhydes de départ et des abaisssements de la fréquence carbonyle observée lors de la complexation avec SbCl_5 , en ayant soin d'envisager les fréquences corrigées de la résonance entre les fréquences benzéniques et carbonyle perturbée.

Tableau 3.3 : Régressions linéaires $\omega(C=O) = a\sigma_r + b$

$$\Delta\omega(C=O) = a\sigma_r + b, \quad \omega(C=O) = a\varepsilon_{\frac{1}{2}} + b$$

$$\Delta\omega(C=O) = a\varepsilon_{\frac{1}{2}} + b$$

Régression	a	b	r	t	P	S	N
$\omega(C=O) = a\sigma_r + b$	-2.714	1685	0.995	14.07	1%	+2.25	4
$\Delta\omega(C=O) = a\varepsilon_{\frac{1}{2}} + b$	-1.159	136	0.993	11.87	5%	+1.14	4
$\omega(C=O) = a\varepsilon_{\frac{1}{2}} + b$	107.0*	1533	0.970	5.64	5%	+5.46	4
$\Delta\omega(C=O) = a\varepsilon_{\frac{1}{2}} + b$	46.2*	71	0.977	6.48	2%	+2.07	4

a = pente de la droite de régression (cm^{-1} /unités de Hammett ou $^{\circ}\text{cm}^{-1}/V$),

b = ordonnée à l'origine de la droite de régression (cm^{-1}),

r = coefficient de régression,

t = coefficient de Student,

P = limite de confiance

S = écart standard de ω_i ou $\Delta\omega_i$ de la droite de régression (cm^{-1})

N = nombre de composés étudiés.

Fig. 3.1. Fréquences carbonyle des aldéhydes en fonction de la constante σ_r

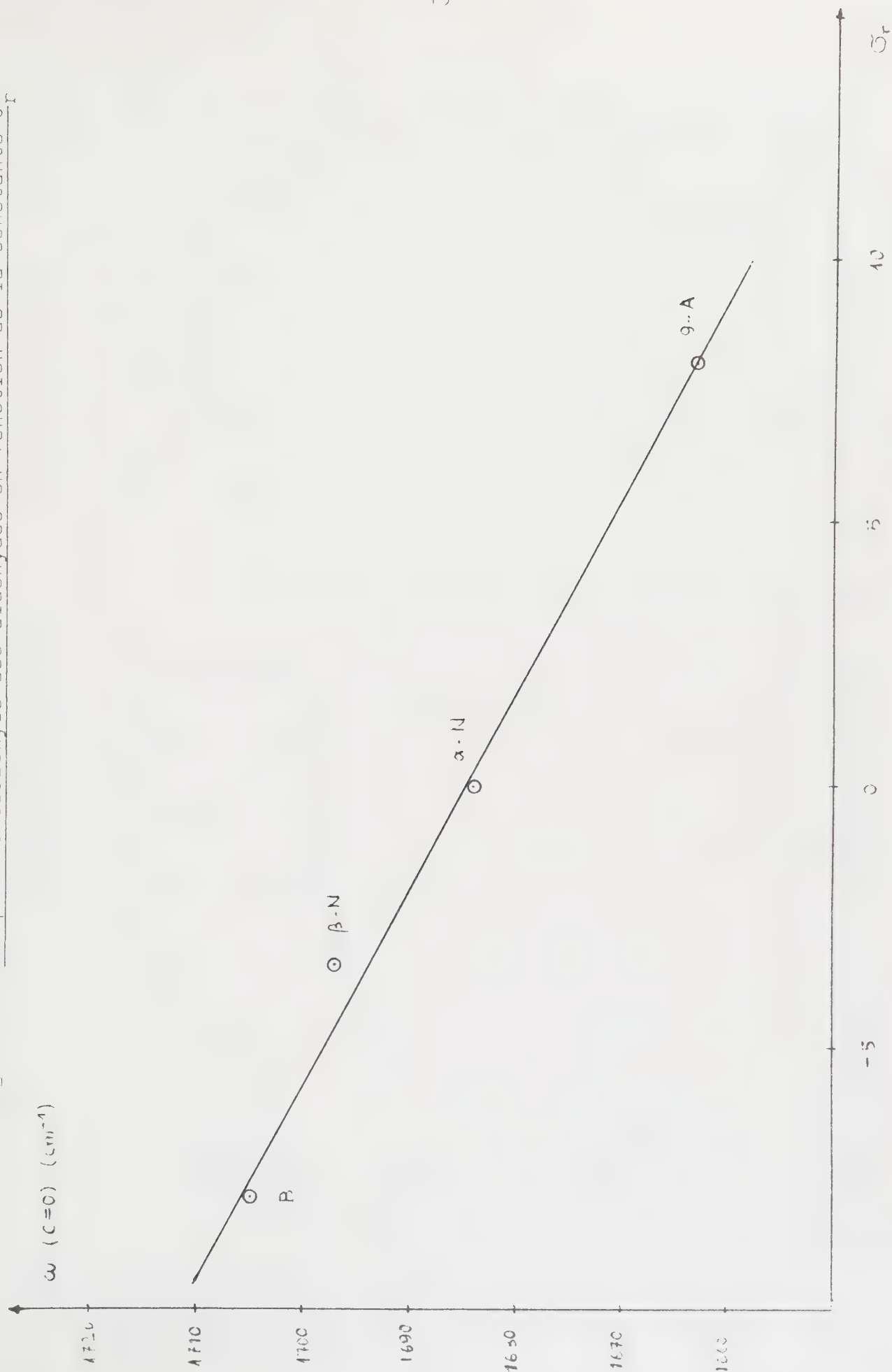
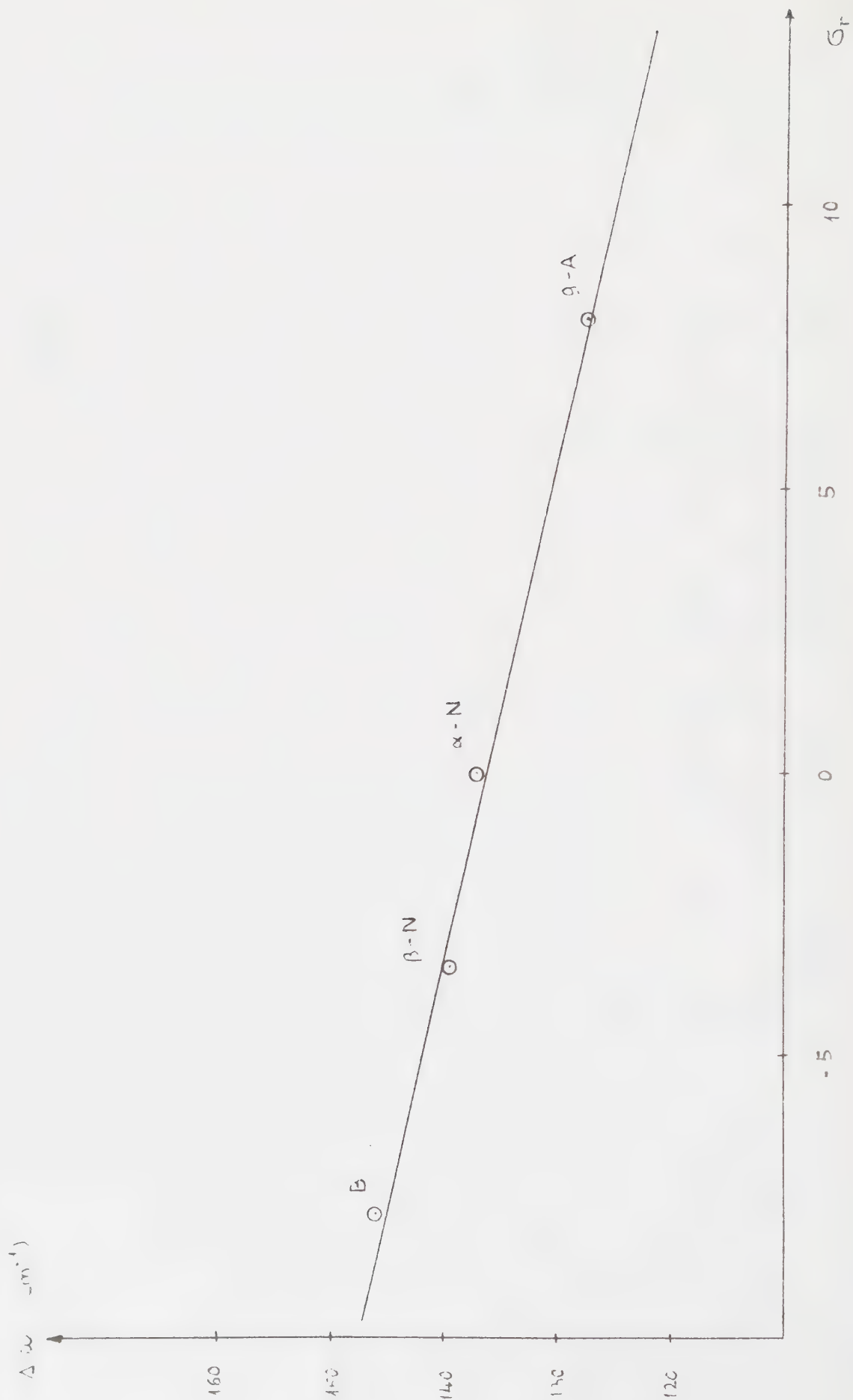


Fig. 3.2. Abaissements $\Delta\omega(C=O)$ de composés d'addition d'aldéhyde en fonction de la constante σ_r



Dans le tableau 3.3 nous présentons les régressions linéaires qui nous ont permis de trouver les diagrammes fréquence carbonyle $\omega(\text{C=O})$ et abaissements $\Delta\omega(\text{C=O})$ en fonction de σ_p (v. fig. 3.1 et 3.2 et tableau 3.3). Pour les aldéhydes RCHO la nature et la position du noyau aromatique agit régulièrement sur l'ordre de la liaison carbonyle qui est lié à la constante de force $F_{\text{C=O}}$. Nous admettons que celle-ci est pratiquement fonction de la distribution la densité électronique dans cette liaison lorsque la fréquence de vibration correspondante est suffisamment isolée dans le spectre d'absorption IR.

La fonction C=O du groupement aldéhydique exerce un effet -M sur les noyaux aromatiques. Le nuage électronique de la double liaison est attiré par l'atome d'oxygène du fait de la forte électronégativité de ce dernier, l'atome de carbone portera alors une charge positive partielle. Cette charge positive pourra être stabilisée sur le noyau aromatique d'autant plus facilement que le noyau sera fortement basique.



Nous voyons alors que l'aldéhyde tendra vers la forme B avec une liaison carbonyle ayant perdu une partie de son caractère de double liaison; la fréquence $\omega(\text{C=O})$ devra donc s'abaisser, ainsi que l'ordre de la liaison carbonyle.

Si nous classons les différents restes aromatiques R en tenant compte de leur "basicité" et des conséquences qui en résultent concernant l'arrangement électronique nous avons l'ordre:

$$\begin{array}{lcl} \text{basicité } \sigma_r & 9\text{-A} > \alpha\text{-N} > \beta\text{-N} > \text{B} \\ \omega(\text{C=O}) & 9\text{-A} < \alpha\text{-N} < \beta\text{-N} < \text{B} \end{array}$$

L'ordre de classement des différents noyaux aromatiques en fonction de l'abaissement $\Delta\omega(\text{C=O})$ de la fréquence associée à la vibration carbonyle provoqué par l'addition de SbCl_5 est en accord avec celui que nous avons donné en fonction de leur basicité:

$$\begin{array}{lcl} \text{basicité } \sigma_r & 9\text{-A} > \alpha\text{-N} > \beta\text{-N} > \text{B} \\ \Delta\omega(\text{C=O}) & 9\text{-A} < \alpha\text{-N} < \beta\text{-N} < \text{B} \end{array}$$

Dans le cas d'un carbonyle fixé sur un noyau très basique, nous avons vu plus haut que dans l'aldéhyde de départ les électrons de la double liaison sont fortement déplacés vers l'oxygène. La complexation sur O ne pourra de ce fait que provoquer un déplacement additionnel moins fort, la densité électronique entre les

atomes de carbone et d'oxygène étant déjà relativement faible. Quand cette densité sera par contre plus élevée, l'effet de la complexation sera d'autant plus marqué et se traduira alors par un plus fort abaissement $\Delta\omega(\text{C=O})$.

3.3. Recherche d'une corrélation entre les fréquences $\omega(\text{C=O})$ et les abaisséments $\Delta\omega(\text{C=O})$ avec le potentiel de demi-vague de réduction polarographique

3.3.1. Généralités

Plusieurs auteurs ont constaté que des oléfines phényl-substituées, des composés acétyléniques et des hydrocarbures aromatiques polynucléaires étaient réduits sur une goutte de mercure, en donnant des potentiels de demi-vague reproductibles (34). Schmid & Heilbronner (35) ont fait une étude polarographique de plusieurs aldéhydes aromatiques. La première vague de réduction de ces composés correspond à une addition réversible d'un ou plusieurs électrons sur le composé organique. Dans le cas des aldéhydes nous avons



Les auteurs mentionnés (cf. supra) ont pu établir des corrélations entre le potentiel de demi-vague de réduction $\epsilon_{\frac{1}{2}}$ et l'énergie de certaines orbitales moléculaires des composés étudiés. Il nous a paru intéressant de voir si l'on peut établir une corrélation linéaire entre $\epsilon_{\frac{1}{2}}$, qui est en quelque sorte la mesure de l'affinité électronique de la molécule, et les fréquences de vibration de la fonction carbonyle ou les abaissements $\Delta\omega(\text{C=O})$.

3.3.2. Résultats et conclusions

Dans le tableau 3.3 nous présentons les résultats des calculs des régressions linéaires qui nous ont permis de tracer le diagramme de la fréquence carbonyle et des abaissements $\Delta\omega(\text{C=O})$ en fonction de $-\epsilon_{\frac{1}{2}}$ avec une bonne limite de confiance (voir fig. 3.3 et 3.4). L'affinité électronique des différentes molécules augmente en passant du benzaldéhyde au 9-anthraldéhyde dans le même ordre qu celui que nous avons trouvé pour la constante σ_p .

Les auteurs admettent que lors de la réduction polarographique un électron vient se fixer sur l'atome de carbone de la fonction carbonyle qui est porteur d'une charge positive partielle. Nous pensons que la réaction est la suivante:

Fig. 3.3. Fréquences carbonyle des aldéhydes en fonction des valeurs de $-\epsilon_{1/2}$

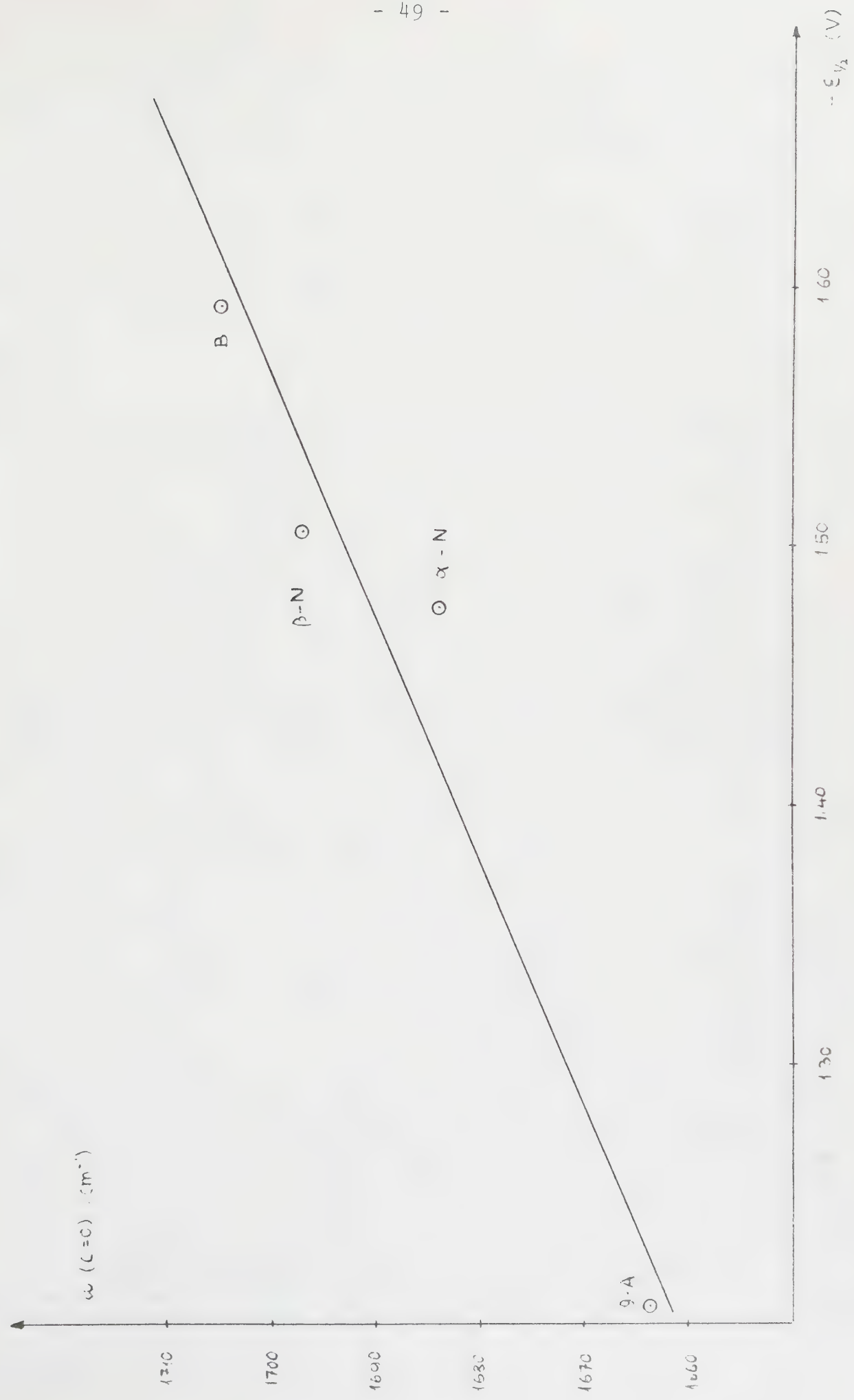
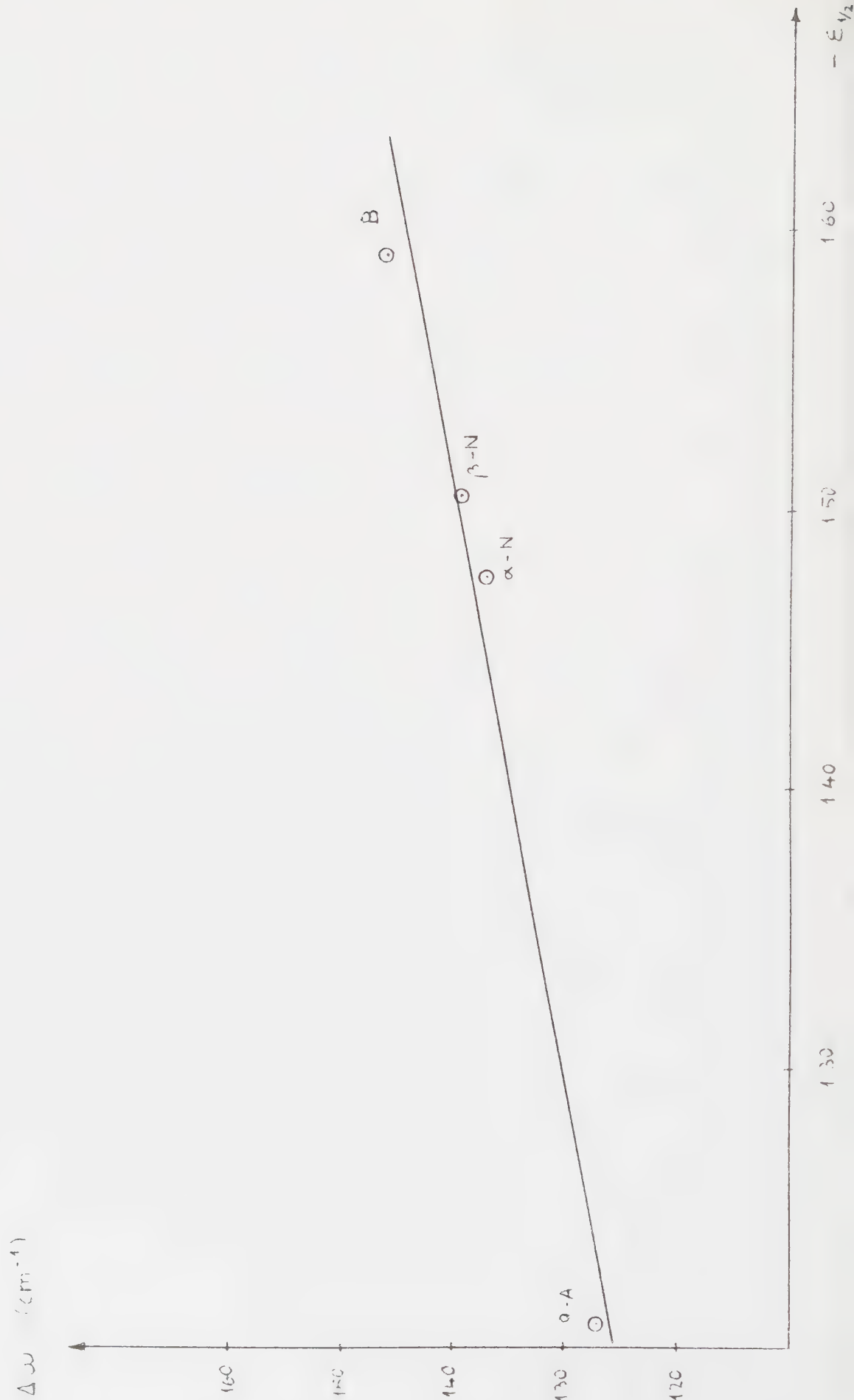
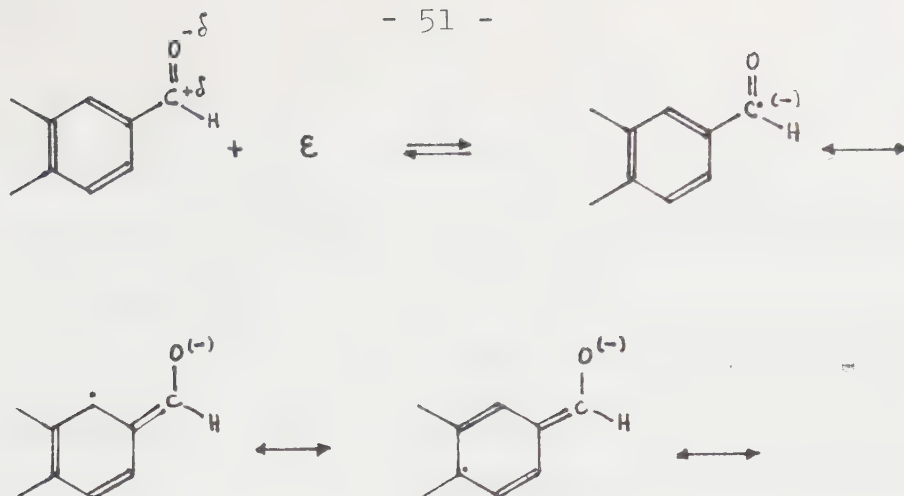


Fig. 1.4. Abaissements $\Delta\omega(C=O)$ des composés d'addition d'aldéhydes en fonction des valeurs de $-\epsilon_{1/2}$.





La molécule d'aldéhyde réduite portera une charge négative. Cette charge sera fixée par l'atome d'oxygène qui, dans le radical organique, est l'entité possédant la plus forte électronégativité. L'électron célibataire pourra alors être stabilisé par le noyau aromatique, qui peut donner un électron pour établir une double liaison C=C avec l'atome de carbone du carbonyle. Le noyau aromatique donnera d'autant plus facilement un électron et stabilisera d'autant plus un électron non apparié qu'il sera plus basique, ce qui est en accord avec les résultats exposés sous 3.2. Il est dès lors normal d'avoir obtenu

$$\begin{array}{ll} \epsilon_{\frac{1}{2}} & 9-A > \alpha-N > \beta-N > B \\ \omega(C=O) & 9-A < \alpha-N < \beta-N < B \end{array}$$

L'abaissement $\Delta\omega(C=O)$ le plus important est obtenu lors de la complexation du benzaldéhyde qui, des aldéhydes étudiées, est celui qui est réduit le plus difficilement. Les valeurs $\Delta\omega(C=O)$ diminuent pour les autres molécules pour atteindre la valeur minimum avec le 9-anthraldéhyde, molécule qui, dans cette série fixe le plus facilement un électron lors de la réduction polarographique.

3.3.3. Remarque sur la vibration de valence $\omega(\text{C}=\text{O})$ et $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ des cétones

Pour les deux cétones qui ont fait l'objet d'une étude dans ce travail, nous voyons que les fréquences observées sont en accord avec les résultats obtenus et les conclusions que nous avons tiré pour les aldéhydes de l'étude des corrélations (paragraphe 3.2.2. et 3.3.2.).

En effet la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O})$ de la benzophénone est 1646 cm^{-1} alors que le groupement carbonyle de l' α - α' dinaphtylcétone possède une vibration de valence 1639 cm^{-1} . Ceci est en accord avec le degré de basicité des noyaux, les groupes α -naphtalène de la deuxième cétone étant plus basiques que les noyaux benzéniques de la première, ce qui a pour effet, comme on l'a vu, d'abaisser la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O})$.

La formation d'une liaison dative lors de la complexation avec SbCl_5 se traduit par un abaissement $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ de 150 cm^{-1} dans le cas de la benzophénone et de 64 cm^{-1} dans le cas de la dinaphtylcétone. Ces résultats sont aussi en accord avec ceux obtenus pour les aldéhydes, que nous avons commentés dans les deux paragraphes précédents.

3.4. Vibrations de valence C-H aldéhyde et de déformation de l'angle HCO

3.4.1. Généralités

Pour tous les aldéhydes étudiés, nous pouvons observer deux bandes caractéristiques situées à $2720-2745\text{ cm}^{-1}$ et à 2810 cm^{-1} . Plusieurs travaux ont été effectués en vue d'interpréter ce doublet (36).

Ces deux bandes peuvent résulter d'une résonance de Fermi entre la vibration de valence C-H aldéhydique et le premier harmonique de la déformation $\delta(\text{CHO})$ qui apparaît dans la région allant de 1380 à 1425 cm^{-1} . On ne saurait donc rigoureusement attribuer aucun signal à l'une ou à l'autre des fréquences, puisqu'il y a un certain "mixing".

Weber (13) s'était proposé d'étudier le comportement de ces deux bandes caractéristiques lors de la formation de divers composés d'addition. Il a observé dans le spectre de ces derniers l'absorption due à la vibration de **déformation** $\delta(\text{CHO})$

qui demeurerait au voisinage de 1400 cm^{-1} .¹⁾ En revanche il n'a pas observé les bandes CH qui, d'ailleurs, sont déjà fort peu intenses pour les aldéhydes de départ, et ceci aussi bien à l'état solide qu'en solution dans CH_2Cl_2 . Deux de nos composés d'addition, les complexes formaldéhyde. SbCl_5 et chloral. SbCl_5 , sont très solubles dans le tétrachlorure de carbone et le chlorure de méthylène, ce qui n'était pas le cas pour tous les autres composés qui ont fait l'objet de ce travail ou de celui de Weber (13). Nous avons été de ce fait encouragés à reprendre l'étude de ce dernier auteur en vue d'obtenir davantage de renseignements au sujet de l'effet de la complexation sur les vibrations de valence et de déformation du groupe aldéhyde.

3.4.2. Essais effectués en vue de l'étude de la vibration CH aldéhydique

3.4.2.1 Etude en spectrométrie Infrarouge

Le méthanal est un aldéhyde qui présente deux pics dus tous deux aux vibrations de valence CH, et non, comme on l'a vu dans le paragraphe 3.2.1, à une résonance entre une vibration de valence et un harmonique d'une fréquence de déformation se trouvant vers 1400 cm^{-1} .

¹⁾ R. Weber a donné un tableau assez étendu de ces fréquences (thèse 1508, p. 52).

Ces deux bandes apparaissent à 2874 et 2780 cm^{-1} : elles sont le fait de la présence de deux atomes d'hydrogène aldéhydiques équivalents, se produit alors un phénomène de couplage purement mécanique; on a en effet une vibration de valence symétrique (A_1) et une vibration de valence antisymétrique (B_2) par rapport au plan σ^y et à l'axe de symétrie de la molécule C_2^Z (v. chapitre 4). Les déformations (A_1 et B_2) des angles CHO, qui sont aussi couplées pour les mêmes raisons, donnent lieu aux vibrations 1504 et 1280 cm^{-1} . Nous ne pouvons donc envisager une interaction entre le premier harmonique de ces vibrations et les vibrations de valence $\omega(\text{CH})$.

Lors de la formation du composé d'addition, deux bandes aldéhydiques apparaissent à 2880 et 2797 cm^{-1} . Ces fréquences de vibration sont donc légèrement plus élevées que celles enregistrées pour l'aldéhyde libre. Nous avons observé les vibrations de déformation 1475 et 1185 cm^{-1} . L'harmonique de la première fréquence doit apparaître dans la région de 2950 cm^{-1} et ne devrait pas résonner avec les $\omega(\text{CH})$ qui sont assez éloignés. Dans nos spectres d'absorption, nous avons une bande 2936 cm^{-1} qui est moins intense que celles que nous avons enregistrées pour les vibrations de valence CH. Nous pouvons donc penser qu'il s'agit bien du premier harmonique de la vibration de déformation mentionnée ci-dessus.

Le complexe $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{SbCl}_5$ que nous avons isolé se décomposant extrêmement rapidement à l'état solide, nous avons enregistré le spectre IR d'une solution 0.2 M chloral et 1 M SbCl_5 dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons travaillé avec un excès de SbCl_5 pour déplacer suffisamment l'équilibre de la réaction dans le sens de la formation du complexe, ce dernier ayant une forte tendance à se dissocier (voir paragraphe 2.3.1). Dans les conditions d'expérience, environ 50% du chloral se trouvait sous forme de composé d'addition et 50% sous forme d'aldéhyde libre, d'après l'analyse du spectrogramme.

Les trois atomes de chlore fixés sur l'atome de carbone augmentent considérablement l'ordre de la liaison carbonyle du fait de leur effet inducteur négatif. L'oxygène tend ainsi à perdre un doublet non partagé et à former une triple liaison avec le carbone. La formation du composé d'addition devient alors très difficile puisque l'oxygène, qui est appauvri en électrons, ne peut former qu'une liaison dative, assez lâche avec le métal et ceci avec un acide de Lewis très énergique tel que SbCl_5 . C'est d'ailleurs pourquoi on n'a pas pu former de composé d'addition avec TiCl_4 , ZnCl_2 etc.

Le chloral ne présente qu'une bande d'absorption

à 2857 cm^{-1} dans la région des vibrations de valence CH et non un doublet comme c'est le cas normalement pour les autres aldéhydes. Nous pensons que l'absence d'une deuxième bande est due au fait qu'il ne se produit pas le phénomène de résonance de Fermi avec le premier harmonique de la vibration δ (CHO). En effet, la déformation du groupement aldéhydique se situe à 1355 cm^{-1} , alors que ce pic se trouve habituellement dans la région $1380\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$. Dans la molécule de chloral, nous devrions nous attendre à l'apparition du premier harmonique de cette déformation autour de 2700 cm^{-1} , donc dans une région spectrale trop éloignée de la vibration de valence CH pour qu'il y ait une résonance notable entre les deux vibrations, avec apparition d'un doublet.

Lors de la formation du composé d'addition $\text{Cl}_3\text{C-CHO.SbCl}_5$ nous retrouvons la vibration de déformation à 1355 cm^{-1} , par contre la vibration de valence se déplace à 2917 cm^{-1} ; on a donc une augmentation de $\Delta \omega$ de 60 cm^{-1} . Cette vibration est encore plus éloignée du premier harmonique $\delta(\text{CHO})$ que dans le cas du chloral non complexé. On n'aura ici encore aucune possibilité d'observer une résonance accidentelle.

3.4.2.2. Etude en spectrométrie Raman

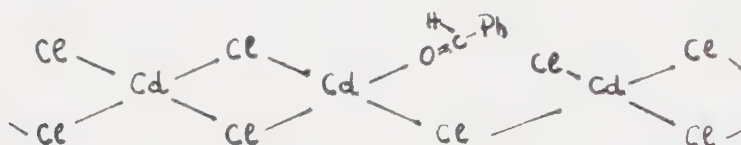
En vue d'étudier le comportement des bandes de valence $\omega(\text{CH})$ aldéhydiques des composés d'addition qui n'étaient pas solubles dans les dissolvants cités plus haut, nous avons pensé que la spectrométrie Raman pourrait nous apporter des renseignements: les règles de sélection étant modifiées, les intensités de diffusion Raman pouvaient être différentes des intensités dipôlaires infrarouges. Comme nous ne possédions pas le spectromètre Raman, nous nous sommes rendus à l'Institut de Chimie Physique de l'Ecole polytechnique fédérale (Zürich) où se trouve un spectromètre qui a été mis à notre disposition. L'étude en solution n'étant pas possible à cause de la faible solubilité de nos composés, nous avons tenté une étude de ces dernières à l'état solide. Les spectres obtenus ne nous ont cependant pas apporté de renseignements, les bandes CH restant invisibles du fait de la trop grande opacité de nos poudres. ¹⁾

¹⁾ Nous remercions vivement le professeur . Günthard, directeur de l'Institut de Chimie physique de l'EPF, ainsi que son assistant Monsieur Abplanalp, des facilités qu'ils nous ont accordées

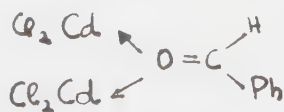
3.5. Remarque sur les composés d'addition du benzaldéhyde
avec HgCl_2 , CdCl_2 et ZnCl_2

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2 il nous a semblé intéressant de voir si la méthode de synthèse des composés d'addition en milieu CCl_4 , que nous avons utilisée, pouvait nous amener à obtenir des résultats différents de ceux de Paoloni & Marini-Bettolo (23). Ces auteurs ont préparé plusieurs complexes d'aldéhydes, en particulier de benzaldéhyde avec HgCl_2 , CdCl_2 et ZnCl_2 , les acides de Lewis étant utilisés sous la forme de solution aqueuse saturée. En employant successivement les deux méthodes, nous avons préparé les composés d'addition benzaldéhyde. HgCl_2 et benzaldéhyde. ZnCl_2 et nous avons obtenu les mêmes résultats, c'est-à-dire des composés de stoechiométrie 1:1, de mêmes caractéristiques physiques et ayant les mêmes propriétés du point de vue spectroscopique IR. La préparation du composé d'addition du benzaldéhyde avec CdCl_2 nous a, en revanche, conduit à des résultats différents selon la méthode de synthèse. Comme Paoloni en utilisant CdCl_2 sous forme de solution aqueuse saturée, nous avons obtenu un composé de stoechiométrie 1:1, l'abaissement $\Delta\omega(\text{C=O})$ mesuré étant de -15 cm^{-1} . Par contre, la préparation du composé d'addition à partir d'un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et de CdCl_2 anhydre dans CCl_4 nous a conduits à isoler le composé benzaldéhyde. $(\text{CdCl}_2)_2$, qui a des caractéristiques physiques et spectroscopiques différentes de celles du composé préparé en

milieu aqueux. Pour ce complexe, on a mesuré en effet un abaissement de la fréquence carbonyle $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ de -60 cm^{-1} . En vue d'expliquer ce phénomène, nous avons entrepris une étude spectrographique dans la région allant de 600 à 250 cm^{-1} , pour tenter d'identifier d'éventuelles absorptions attribuables à des vibrations $\text{Cd}-\text{Cl}$ ou $\text{Cd}-\text{Cl}-\text{Cd}$. Nous n'avons cependant pas pu obtenir de renseignements à ce sujet. Nous pensons que dans le milieu CCl_4 , dans lequel on a fait la réaction, la structure cristalline de CdCl_2 ne serait pas entièrement détruite. Certaines liaisons $\text{Cd}-\text{Cl}-\text{Cd}$ du cristal original pourraient subsister pour donner une structure du type



D'autre part, le fort abaissement $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ (60 cm^{-1}) pourrait être dû au fait que l'oxygène du carbonyle fixerait 2 molécules de CdCl_2 pour donner le composé



Il serait intéressant de vérifier ces hypothèses, par exemple en entreprenant des mesures en RQN, cette technique permettant souvent d'obtenir des renseignements sur le nombre de types d'atomes de chlore qui se trouvent dans le composé isolé solide.

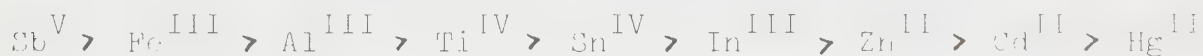
3.6. Composés d'addition du benzaldéhyde et activité spectroscopique des différents centres accepteurs étudiés

Tous les composés d'addition préparés à partir du benzaldéhyde ont été obtenus à l'état solide. D'après les spectres des dispersions dans le nujol de ces composés (ce travail & R. Weber (13)), nous pouvons classer les différents acides de Lewis utilisés (MCl_N) en fonction de la grandeur du déplacement de fréquence $\Delta\omega(C=O)$ provoqué par la formation de la liaison dative.

Pour des composés de même stoechiométrie nous obtenons:



Susz (49) a déjà tenté de classer les éléments M d'après l'effet d'accepteur sur l'abaissement de la fréquence carbonyle et il a établi des relations entre l'ordre obtenu et le nombre d'oxydation N de l'atome central de l'accepteur ou les rayons atomiques, ioniques et univalents selon Pauling. La série finalement obtenue par Susz était la suivante



Les deux séries ne diffèrent que par une intervention de $SnCl_4$ et $TiCl_4$. Notre série confirme que les ions de structure d^{10} se placent dans un ordre présentant un rapport certain avec le tableau périodique. Les éléments spectroscopiquement les plus actifs (Sb,

Sn) sont situés vers le haut et vers la droite du tableau, les moins actifs (Hg, Cd et Zn) dans les positions inverses. Pour Susz, la diminution du nombre des électrons d du niveau électronique supérieur, supprimant partiellement les possibilités de liaisons de coordination π où l'atome central serait donneur, provoque un déplacement électronique plus marqué en direction de ce dernier, abaisse donc plus fortement l'ordre de la liaison carbonyle. La place de Fe^{III} et Ti^{IV} dans la série en serait expliquée. En général nos résultats confirment ces hypothèses.

4. Calcul des fréquences des constantes de force f
 et de la contribution à l'énergie potentielle de
 vibration des constantes de force du formaldéhyde
 et de son composé d'addition avec SbCl₅

4.1. Formaldéhyde

4.1.1. Généralités

Nous avons essayé de définir plus exactement par un calcul numérique la signification des fréquences observées.

En utilisant les constantes de force données par Cossee & Schachtschneider (37), nous avons recalculé par la méthode GF de Wilson (9) les valeurs des fréquences indiquées par ces auteurs ainsi que la contribution des différentes constantes de force dans l'énergie potentielle de vibration.

4.1.2. Modèle: Dimensions et coordonnées internes R_k

Nous avons considéré un modèle possédant la symétrie C_{2v} (fig. 4.1)

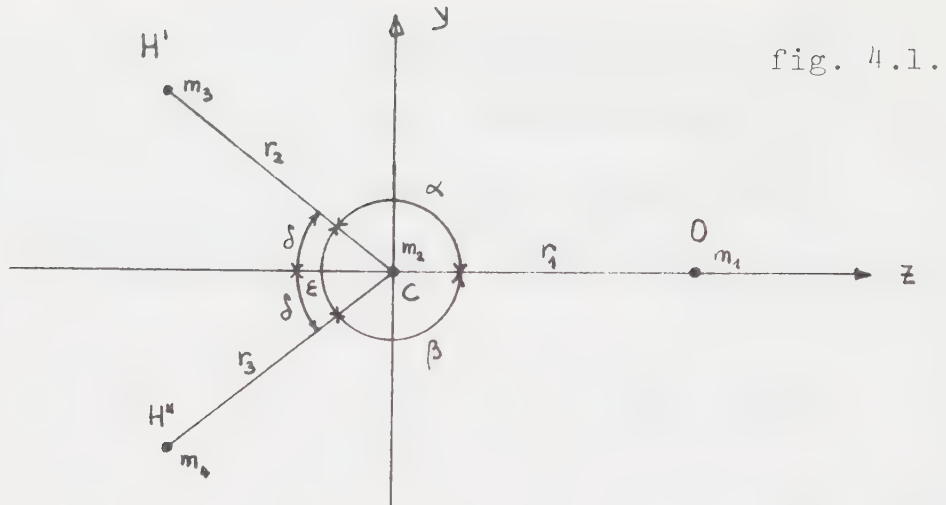


fig. 4.1.

m_p = masse atomique des divers points p chargés du modèle

$$m_1 = m_O \quad \mu_1 = 100/m_1 = 6.2502$$

$$m_2 = m_C \quad \mu_2 = 100/m_2 = 8.3256$$

$$m_3 = m_4 = m_H \quad \mu_3 = 100/m_3 = 99.2093$$

r_p = distance entre les points p et p' du modèle

$$r_1 = r_{C=O} \quad 1/r_1 = \rho_1$$

$$r_2 = r_3 = r_{CH} \quad 1/r_2 = 1/r_3 = \rho_2$$

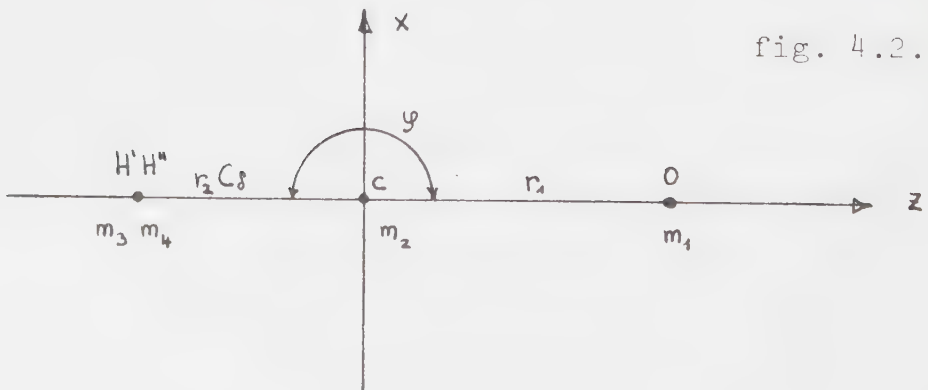


fig. 4.2.

La molécule de formaldéhyde possède donc les éléments de symétrie E , C_2^Z , σ^Y et σ^X . Nous avons par conséquent le tableau suivant des caractères χ_{si} pour chaque représentation irréductible Γ_i et chaque classe S .

Types	Caractères χ_{si}			
Γ_i	E	C_2^Z	σ^Y	σ^X
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

et pour le calcul du nombre de vibrations par représentation irréductible:

C_{2v}	E	C_2^Z	σ^Y	σ^X	Nombre des vibrations (n_ω)		
χ_r	3	-1	1	1			
$N_s g_s \chi_r$	12	-2	2	4	$n_\omega^{(i)}(total)$	$n_\omega^{(i)}(\omega=0)$	$n_\omega^{(i)}(\omega \neq 0)$
$\chi_{si} A_1$	12	-2	2	4	4	T_z	3
$\chi_r A_2$	12	-2	-2	-4	1	R_z	0
$\chi_r B_1$	12	2	2	-4	3	$T_x R_y$	1
$N_s g_s B_2$	12	2	-2	4	4	$T_y R_x$	2
Total	—	—	—	—	12	6	6

χ_r étant les caractères de la représentation réductible
 $(T_x + T_y + T_z)$

χ_{si} étant les caractères des représentations irréduc-
 tibles Γ_i

n_s = nombre des atomes de la molécule non déplacés
 par l'opération de symétrie S considérée

g_s = nombre d'éléments de symétrie dans la Classe S
 (ici $g_s = 1$)

G = ordre du groupe (ici G = 4)

$$n_{\omega(\text{total})}^{(\omega)} = (1/G) \sum_S n_s g_s \chi_r \chi_{si}$$

pour chaque
 Γ_i

On a l'habitude de partager les vibrations fondamentales ω_n , qui sont au nombre de $3N - 6 = 6$, en $N - 1 = 3$ de valence et $2N - 5 = 3$ vibrations de déformation. Nous pouvons montrer que des trois premières deux appartiennent au type de symétrie A_1 et une au type B_2 . Une vibration de déformation appartient à la symétrie A_1 , une à la symétrie B_1 et la dernière à la symétrie B_2 . Toutes les fréquences sont actives en IR, aucune n'appartenant au type A_2 .

Les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaison utilisés sont les mêmes que celles choisies par Cossee & Schachtschneider, ainsi que par Kilb & coll. (38), et qui sont publiées dans les tables "Interatomic distances" (39).

Tableau 4.2: Distances interatomiques et angles des liaisons

Distances interatomiques adoptées	Angles des liaisons
r_1 (C=O) = 1.216 Å	HCH = ϵ = 123.4°
$r_2 = r_3$ (CH) = 1.09 Å	HCO = $\alpha = \beta$ = 118.3°
	(HH)CO = ϕ = 180°

Toutes les vibrations intramoléculaires peuvent être exprimées au moyen des coordonnées internes R_k suivantes:

- $R_1 = \Delta r_1$ coordonnée de déformation de valence C=O
- $R_2 = \Delta r_2$ coordonnée de déformation de valence C-H'
- $R_3 = \Delta r_3$ coordonnée de déformation de valence C-H''
- $R_4 = \Delta \alpha$ coordonnée de déformation de l'angle H'CO
- $R_5 = \Delta \beta$ coordonnée de déformation de l'angle H''CO
- $R_6 = \Delta \phi$ coordonnée de déformation de l'angle (H'H'')CO
- $R_7 = \Delta \epsilon$ coordonnée de déformation de l'angle H'CH''

Les coordonnées cartésiennes de déplacement X_j sont transformées en coordonnées internes R_k par les coefficients b_{kj} selon l'équation

$$R_k = \sum_j b_{kj} X_j$$

$$\text{d'où } X_j = \sum_k b_{jk}^{-1} R_k$$

où j prend les valeurs de 1 à $3N$, N étant le nombre d'atomes (4) de la molécule du formaldéhyde. ($X_j = x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, z_N$)
Remarquons qu'en réalité il n'y a que six termes R_k indépendants au lieu de 7 car

$$R_7 = - (R_4 + R_5)$$

Nous avons donc une redondance des coordonnées des angles autour de l'atome de carbone dans le plan de la molécule.

4.1.3. Constantes de force, énergie potentielle

Nous avons adopté les mêmes constantes de force que dans la récente étude vibrationnelle du formaldéhyde effectuée par Cossee & Schachtschneider (37). On sait que la valeur de ces constantes est déterminée par la fonction d'énergie potentielle que l'on a choisie. Dans l'étude mentionnée, les calculs ont été effectués aussi bien avec un champ de force du type Urey-Bradley qu'avec un champ de force harmonique conventionnel. Le champ d'Urey-Bradley ne donne pas de résultats aussi satisfaisants que ceux obtenus à l'aide des constantes de force f_{kl} . Nous avons donc employé les valeurs des constantes de force se trouvant dans la colonne "VF4" de la publication citée de Cossee & coll. Ce choix permet d'ailleurs

de se rapprocher avec une très bonne approximation des valeurs expérimentales mesurées pour le formaldéhyde à l'état gazeux monomère.

Ce champ de force choisi correspond à une énergie potentielle

$$(1) \quad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^7 \sum_{l=1}^7 f_{kl} R_k R_l$$

Les constantes de force de valence et de déformation f_{kk} et les constantes d'interaction f_{kl} forment les éléments d'une matrice F , que nous donnons dans le tableau 4.4. Cette matrice est évidemment non-diagonale, puisque nous avons des termes d'interaction entre les coordonnées internes de vibration R_k et R_l . L'introduction de ces constantes d'interaction est indispensable pour obtenir des valeurs des fréquences suffisamment proches des valeurs expérimentales.

Les constantes de force pour les vibrations de valence sont exprimées en $\text{mdyn}/\text{\AA}$, pour les vibrations de déformation en $\text{mdyn}\text{\AA}/\text{rad}^2$ et pour les constantes d'interaction entre vibration de valence et de déformation en mdyn/rad .

L'énergie cinétique du système nous est donnée par l'expression:

$$T = \frac{1}{2} \sum_j m_j \dot{X}_j^2 \quad (2)$$

Tableau 4.3. Formaldéhyde Matrice B

$\begin{matrix} j \\ k \end{matrix}$	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	z_1	z_2	z_3	z_4
R_1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0
R_2	0	0	0	0	0	$-S_\delta$	S_δ	0	0	C_δ	$-C_\delta$	0
R_3	0	0	0	0	0	S_δ	0	$-S_\delta$	0	C_δ	0	$-C_\delta$
R_4	0	0	0	0	$-S_\delta$	$(S_1 + S_2 C_\delta)$	$-S_2 C_\delta$	0	0	$S_2 S_\delta$	$-S_2 S_\delta$	0
R_5	0	0	0	0	S_δ	$-(S_1 + S_2 C_\delta)$	0	$S_2 C_\delta$	0	$S_2 S_\delta$	0	$-S_2 S_\delta$
R_6	S_1	$-(S_1 + \frac{S_2}{C_\delta})$	$\frac{S_2}{2C_\delta}$	$\frac{S_2}{2C_\delta}$	0	0	0	0	0	0	0	0
R_7	0	0	0	0	0	0	$S_2 C_\delta$	$-S_2 C_\delta$	0	$-2S_2 S_\delta$	$S_2 S_\delta$	$S_2 S_\delta$

$$C_\delta = \cos \delta$$

$$S_\delta = \sin \delta$$

$$S = \frac{\widehat{HCH}}{2}$$

Tableau 4.4. Formaldéhyde Matrice F

$\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}$	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
R_1	11.608	0	0	0.325	0.325	0	0
R_2	0	4.333	0	0	0	0	0
R_3	0	0	4.333	0	0	0	0
R_4	0.325	0	0	0.847	0	0	0
R_5	0.325	0	0	0	0.847	0	0
R_6	0	0	0	0	0	0.317	0
R_7	0	0	0	0	0	0	0.414

nous avons vu plus haut que

$$X_j = \sum_k b_{jk}^{-1} R_k$$

d'où
$$\dot{X}_j^2 = \sum_k \sum_l b_{jk}^{-1} b_{jl}^{-1} \dot{R}_k \dot{R}_l$$

alors

$$T = \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \sum_l m_j b_{jk}^{-1} b_{jl}^{-1} \dot{R}_k \dot{R}_l$$

$$g_{kl}^{-1} = \sum_j m_j b_{jk}^{-1} b_{jl}^{-1} \rightarrow g_{kl} = \sum_j \mu_j b_{kj} b_{lj}$$

donc l'énergie cinétique

$$T = \frac{1}{2} \sum_{kl} g_{kl}^{-1} \dot{R}_k \dot{R}_l \quad (2')$$

Le déplacement des atomes au cours des vibrations peut être décrit par le système d'équations de Lagrange ayant la forme

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_k} = \frac{\partial T}{\partial R_k} = 0 \quad (3)$$

(en fonction des coordonnées internes R_k).

D'après les équations (1) et (2)

$$\frac{\partial V}{\partial R_k} = \frac{1}{2} \sum_l f_{kl} R_l$$

et

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k} = \frac{1}{2} \sum_l g_{kl}^{-1} \dot{R}_l$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k} = \frac{1}{2} \sum_l g_{kl}^{-1} \ddot{R}_l \quad (\ddot{R} = -4\pi^2 \nu^2 R = -\lambda R)$$

donc par Lagrange

$$\sum_l (f_{kl} - \lambda g_{kl}^{-1}) R_l = 0$$

soit N équations linéaires homogènes

$$\sum_l (F - \lambda G^{-1})_{kl} R_l = 0$$

$$\text{ou} \quad |(FG - E \lambda)_{kl}| = 0$$

La résolution de ce système d'équations linéaires nous livrera N valeurs de λ_n ($n = 1, \dots, 7$) dont une nulle à cause de la redondance citée sous 4.1.2. Le terme général du déterminant séculaire du 7^{me} ordre $GF - E\lambda$ sera de la forme

$$\sum_j g_{kj} f_{jl} - \lambda \delta_{kl}$$

δ_{kl} étant le symbole de Kronecker et

$$\lambda_n = 4\pi^2 c^2 \omega_n^2$$

En introduisant ensuite successivement les n valeurs λ_n dans le système d'équations linéaires homogènes ci-dessus, on trouve pour chaque valeur de n les déplacements correspondants R_{kn} .

Nous avons calculé les contributions V_{kn} de l'énergie potentielle de chaque R_{kn} à l'énergie totale V_n , normée à l'unité, de chaque fréquence ω_n :

$$V_{kn} = \frac{\sum_l F_{kl} R_{ln} R_{kn}}{\sum_k \sum_l F_{kl} R_{ln} R_{kn}}$$

avec
$$V_n = \sum_k V_{kn} = 1 \quad (k = 1 \text{ à } 7)$$

V_{kn} = valeurs partielles d'énergie potentielle que l'on attribue à chaque coordonnée interne de vibration pour chaque vibration n . Les valeurs V_{kn} sont rassemblées dans le tableau 4.11.

Nous avons effectué les calculs sans utiliser les coordonnées de symétrie: la molécule ayant un nombre d'atomes réduit, la séparation des calculs pour chaque représentation A_1 , A_2 , B_1 et B_2 ne présentait pas d'avantages particuliers.

4.1.4. Valeurs des fréquences fondamentales observées
et calculées (voir tableau 4.5)

A l'aide de la cellule à gaz que nous avons spécialement conçue (voir dessin 1), nous avons pu observer les fréquences fondamentales du formaldéhyde à l'état monomère dans la phase gazeuse. Nous avons ainsi confirmé les résultats obtenus par Nielsen & coll. (40) et comparé ces fréquences avec les valeurs obtenues par le calcul (voir tableau 4.5). Cette comparaison est satisfaisante.

Tableau 4.5: Valeurs en cm^{-1} des fréquences fondamentales
observées et calculées

Observées (cm^{-1})	Calculées (cm^{-1})	
	Cossee & coll. (champ VF 4)	dans ce travail
2874	2882	2879
2780	2772	2769
1744	1744	1742
1504	1504	1503
1280	1284	1282
1167	1167	1167

4.2. Composé: Formaldéhyde.SbCl₅

4.2.1. Modèle: Dimensions et R_k

fig. 4.3.

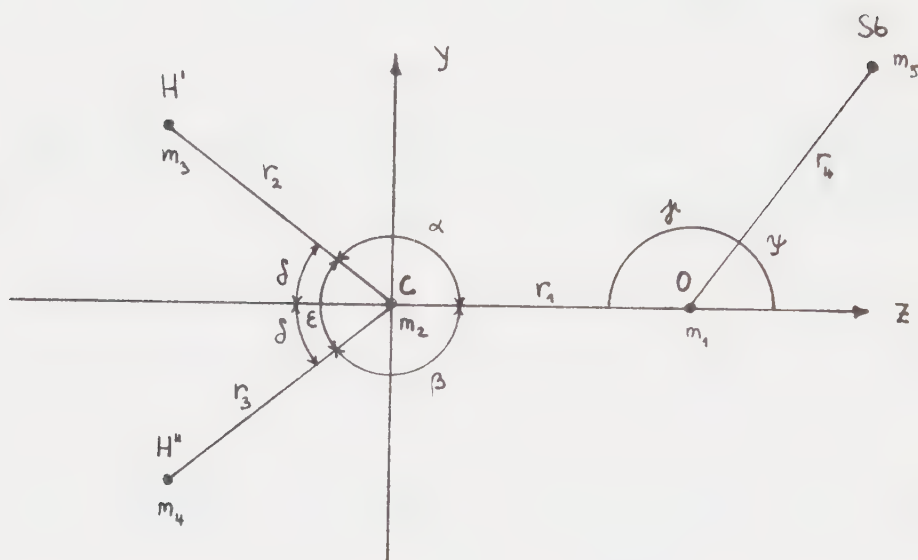
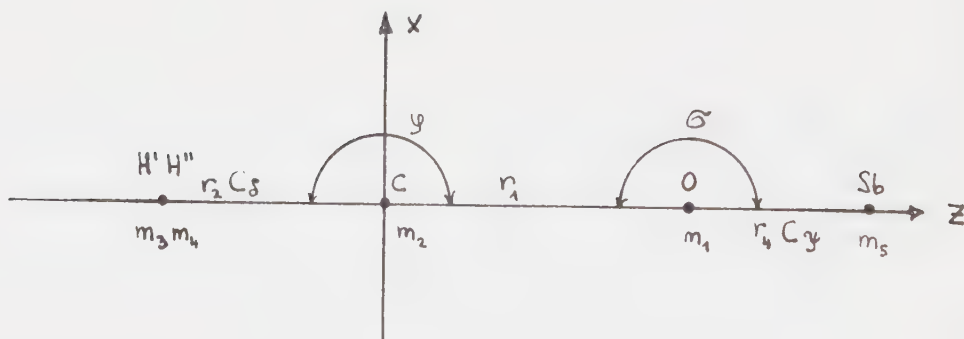


fig. 4.4.



Le modèle que nous avons choisi pour la molécule de formaldéhyde complexé (fig. 4.4 et 4.3) suppose que l'atome de Sb se situe dans le plan de symétrie de la molécule, en définissant un angle de 120° entre les liaisons C=O et O-Sb. Nous avons adopté cette valeur

évidemment assez approchée en nous basant sur des résultats de l'étude par rayons X de divers composés. Pour $\text{PhCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$, Rasmussen & Bloch (28) ont mesuré la valeur de l'angle $\text{C}=\text{O}-\text{Al}$, égal à 140° . Une étude sur le composé cyclohexanedione. HgCl_2 a été entreprise par Groth & Hassel (41), ces auteurs ont mesuré la valeur $123^\circ 30'$ pour l'angle $\text{C}=\text{O}-\text{Hg}$. Weiss & Coll. (42) ont étudié la stéréochimie du composé diméthylformamide. CdCl_2 et ont obtenu un angle $\text{Cd}-\text{O}=\text{C}$ de 119° . Etant donné que nous n'avons pas trouvé de meilleures informations dans la littérature nous avons choisi la valeur de 120° pour l'angle, une valeur exacte ne jouant d'ailleurs pas un rôle très important pour l'objet des calculs que nous nous sommes proposés d'exécuter.

L'atome d'antimoine est placé ici de telle manière que la symétrie de la molécule est C_s . Nous aurons donc $3N - 6 = 9$ vibrations et $2n - 5$ vibrations de déformation.

Tableau 4.6: Type, caractères et nombre de vibrations
fondamentales

Types	Caractères		C_s	$E \quad \sigma_y$	Nombre des vibrations (n_ω)		
Γ_i	E	σ_y	$N_s \chi_r g_s =$	15 5	$n_\omega^{(i)}(total)$	$n_{\omega=0}^{(i)}$	$n_{\omega \neq 0}^{(i)}$
A^1	1	1	A^1	15 5	10	$T_x T_z R_y$	$4v+2\delta$
A''	1	-1	A''	15 -5	5	$T_y R_x R_z$	3δ
Total	-	-	-	-	15	6	9

Les valeurs R_1 à R_6 sont les mêmes que pour le formaldéhyde mais nous devons introduire

$$R_7 = \Delta r_4$$

$$R_8 = \Delta \gamma$$

$$R_9 = \Delta \psi$$

$$R_{10} = \Delta \epsilon = - (R_4 + R_5) = \text{redondance des angles autour de l'atome de carbone.}$$

La matrice B , qui nous permet de transformer les coordonnées cartésiennes en coordonnées internes $R_1 = \sum_k B_{kj} X_j$ est donnée au

Tableau 4.7. Formaldéhyde.SbCl₅ Matrice B

$\begin{matrix} j \\ k \end{matrix}$	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
R_1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0
R_2	0	0	0	0	0	0	-S _f	S _f	0	0	0	C _f	-C _f	0	0
R_3	0	0	0	0	0	0	S _f	0	-S _f	0	0	C _f	0	-C _f	0
R_4	0	0	0	0	0	-S _i	S _i +S ₂ C _f	-S ₂ C _f	0	0	0	S ₂ S _f	-S ₂ S _f	0	0
R_5	0	0	0	0	0	S _i	-(S _i +S ₂ C _f)	0	S ₂ C _f	0	0	S ₂ S _f	0	-S ₂ S _f	0
R_6	S _i	-(S _i + $\frac{S_2}{C_f}$)	$\frac{S_2}{2C_f}$	$\frac{S_2}{2C_f}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R_7	0	0	0	0	0	-S _y	0	0	0	S _y	-C _y	0	0	0	C _y
R_8	0	0	0	0	0	(S _i +S ₂ C _f)	-S _i	0	0	-S ₂ C _y -S ₃ S _y	0	0	0	0	S ₃ S _y
R_9	-(S _i + $\frac{S_2}{C_f}$)	S _i	0	0	$\frac{S_2}{C_f}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R_{10}	0	0	0	0	0	0	0	S ₂ C _f	-S ₂ C _f	0	0	-2S ₂ C _f	S ₂ S _f	S ₂ S _f	0

tableau 4.7. Les distances r_1, r_2, r_3 sont les mêmes que celles du calcul pour la molécule du formaldéhyde. La distance $r_4 = 2.18 \text{ \AA}$ est la même que celle évaluée par Lindqvist (43) pour la liaison Sb-O dans le complexe $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, et $m_5 = 121.75$. Pour cette dernière masse, nous avons considéré l'atome d'antimoine seul. Cassimatis en effectuant les calculs des fréquences de vibration pour le composé $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$ a pu constater que la valeur de la fréquence carbonyle n'était que très peu affectée par l'introduction de la masse de Ti seul au lieu de la masse TiCl_4 (8).

Nous n'avons que 9 coordonnées R_k indépendantes car, comme pour le formaldéhyde, nous sommes en présence de la redondance:

$$R_{10} = - (R_4 + R_5)$$

L'équation séculaire $\left| (GF - E\lambda) \right|_{kl} = 0$ est du dixième degré en λ .

4.2.2. Modèle: constantes de force

Energie potentielle

La matrice F du formaldéhyde doit être complétée par les valeurs des constantes de force:

vibration de valence O-Sb = 2.62 mdyne/Å

déformation dans le plan = 0.60 mdyneÅ/rad.²

déformation hors du plan = 0.40 mdyneÅ/rad.²

Les deux dernières valeurs adoptées sont celles qui avaient été utilisées par Cassimatis (8), PetitPierre (11) et Weber (13) pour des déformations des angles C=O-Ti.

Le système d'équations linéaires homogènes en R_l

$$\sum_{l=1}^{10} \left[(GF)_{kl} - \lambda \delta_{kl} \right] R_l = 0$$

nous fournira 10 valeurs de λ_n dont une nulle à cause de la redondance citée plus haut. Comme pour le formaldéhyde non-complexé nous avons calculé les contributions V_{kn} de l'énergie potentielle V , normée à l'unité pour chaque fréquence de vibration λ_n .

4.2.3. Valeurs des fréquences fondamentales observées et calculées (tableau 4.9)

Nous avons entrepris la résolution des équations ci-dessus en faisant varier successivement la valeur de la constante de force $F(C=O)$ jusqu'à l'obtention d'un nombre d'onde ω ($C=O \longrightarrow$) très rapproché de la valeur observée de la fréquence carbonyle perturbée. Comme on peut le voir dans le tableau 4.8, pour parvenir à des résultats satisfaisants nous avons dû aussi modifier en même temps que la constante f_{11} ($C=O$) les valeurs des constantes de déformation f_{44} , f_{55} et $f_{10.10}$. Les éléments non-diagonaux de la matrice F , soit f_{14} , f_{15} , f_{41} et f_{51} conduisent en effet, à un

Tableau 4.9 : Comparaison entre les fréquences ω_n observées
et calculées pour $\text{H}_2\text{CO.SbCl}_5$ (cm^{-1})

ω_n observées: complexe en solution dans CCl_4	ω_n calculées	$\frac{\sum_l F_{kl} R_{kn} R_{ln}}{\sum_k \sum_l F_{kl} R_{kn} R_{ln}}$ (en %)
2880	2880	$R_2 + R_3 = 99$
2797	2768	$R_2 + R_3 = 98$
1676	1677	$R_1 = 56 \quad R_4 + R_5 = 17 \quad R_{10} = 24$
1475	1462	$R_1 = 40 \quad R_4 + R_5 = 32 \quad R_{10} = 27$
1185	1249	$R_4 + R_5 = 95$
1143	1151	$R_6 = 98$
538	540 nouvelle	$R_7 = 82 \quad R_8 = 14$
394	389 nouvelle	$R_9 = 98$
non observée	248 nouvelle	$R_7 = 15 \quad R_8 = 84$

(Les fréquences correspondant à Sb-Cl ne sont pas considérées dans ce tableau)

couplage de ces déformations avec la vibration de valence du groupement carbonyle. et à un changement de la répartition électronique

Dans le tableau 4.9, les fréquences expérimentales pour les composé d'addition en solution dans CCl_4 sont comparées avec les fréquences calculées. Il faut noter l'apparition de trois nouvelles fréquences provoquée par la présence de la liaison dative $\text{O} \rightarrow \text{Sb}$. L'une de ces fréquences (248 cm^{-1}), relative à R_8 , n'a pu être observée avec l'appareillage dont on disposait. En plus des fréquences que nous pouvons attribuer aux vibrations de valence Sb-Cl du composé d'addition, nous avons trouvé deux autres fréquences assez proches des valeurs expérimentales observées (389 et 540 cm^{-1}).

4.3. Discussion des résultats

Dans le tableau 4.10 nous comparons les valeurs des contributions procentuelles V_{kn} de l'énergie potentielle pour H_2CO correspondant aux fréquences λ_n étudiées à partir des composantes R_{kn} que nous avons calculées avec celles obtenues par Cossee & Schachtschneider. Il faut relever que les contributions calculées par ces auteurs ne concernent que l'effet des constantes de force f_{kk} , c'est-à-dire des éléments diagonaux de la matrice F , alors que nous avons effectué le calcul avec toutes les valeurs f_{kk} et f_{kl} .

Tableau 4.10 : Comparaison des contributions procentuelles V_{kn} de l'énergie correspondant aux fréquences ω_n étudiées à partir des composantes F_{kk} de E_2CO avec celles trouvées par Cossee & coll. (37).

Fréquences λ_n calculées par Cossee & coll. (cm^{-1})	$F_{kk}R_{kn}^2 / \Sigma F_{kk}R_{kn}^2$ (en %)	Fréquences λ_n calculées dans ce travail (cm^{-1})	$\Sigma F_{kl}R_{kn}R_{ln} / \Sigma \Sigma F_{kl}R_{kn}R_{ln}$ (en %)
2874	$R_2 + R_3 = 98$	2879	$R_2 + R_3 = 99$
2780	$R_2 + R_3 = 99$	2769	$R_2 + R_3 = 98$
1744	$R_1 = 53 \quad R_7 = 35$	1742	$R_1 = 56 \quad R_4 + R_5 = 18 \quad R_7 = 26$
1504	$R_7 = 53 \quad R_1 = 37$	1503	$R_1 = 42 \quad R_4 = 16 \quad R_5 = 16 \quad R_7 = 26$
1280	$R_4 + R_5 = 99$	1282	$R_4 + R_5 = 100$
1167	$R_6 = 100$	1167	$R_6 = 100$

Tableau 4.11: Contributions V_{kn} de l'énergie potentielle normée à l'unité,
pour chaque fréquence ω_n de H_2CO

Cm^{-1}	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	Total
	2879	2769	1742	1503	1282	1167	0	
R_1	0.0000	0.0191	0.5575	0.4234	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
R_2	0.4959	0.4886	0.0105	0.0010	0.0041	0.0000	0.0000	1.0001
R_3	0.4959	0.4886	0.0105	0.0010	0.0041	0.0000	0.0000	1.0001
R_4	0.0041	0.0007	0.0926	0.1568	0.4959	0.0000	0.2499	1.0000
R_5	0.0041	0.0007	0.0926	0.1568	0.4959	0.0000	0.2499	1.0000
R_6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	1.0000
R_7	0.0000	0.0023	0.2364	0.2611	0.0000	0.0000	0.5003	1.0000
Total	1.0000	1.0000	1.0001	1.0001	1.0000	1.0000	1.0001	7.0002

Tableau 4.12: Contributions V_{kn} de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence ω_n de $H_2CO.SbCl_5$

cm^{-1}	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9	ω_{10}	Total
	2880	2768	1677	1462	1249	1151	540	247	389	0	
R_1	0.0000	0.0161	0.5643	0.4017	0.0006	0.0000	0.0100	0.0074	0.0000	0.0000	1.0001
R_2	0.4963	0.4899	0.0088	0.0007	0.0042	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	1.0000
R_3	0.4954	0.4910	0.0087	0.0008	0.0038	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	1.0000
R_4	0.0037	0.0005	0.0890	0.1490	0.4545	0.0000	0.0123	0.0060	0.0000	0.2550	1.0000
R_5	0.0037	0.0005	0.0845	0.1662	0.4678	0.0000	0.0193	0.0030	0.0000	0.2550	1.0000
R_6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9795	0.0000	0.0000	0.0205	0.0000	1.0000
R_7	0.0000	0.0000	0.0063	0.0108	0.0157	0.0000	0.8213	0.1459	0.0000	0.0000	1.0000
R_8	0.0010	0.0000	0.0006	0.0009	0.0234	0.0000	0.1369	0.8372	0.0000	0.0000	1.0000
R_9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0205	0.0000	0.0000	0.9795	0.0000	1.0000
R_{10}	0.0000	0.0020	0.2378	0.2699	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.4901	1.0000
total	1.0001	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000	1.0001	10.0001

Ces auteurs n'ont pas donné en détail, comme nous le faisons dans le tableau 4.11, le pourcentage pour chaque composante R_{kn} . Ils ont en effet groupé les coordonnées internes R_{kn} pour les vibrations du même type. Nous remarquons dans l'ensemble que nos valeurs V_{kn} ne s'écartent pas beaucoup de celles déterminées par Cossee & Schachtschneider.

D'après le tableau 4.11 nous pouvons prévoir que les fréquences 2879 et 2769 du formaldéhyde sont relatives essentiellement aux déplacements des atomes C et H dans la direction de la valence. En effet, l'énergie de ces vibrations est due à 100% à l'action de la constante F (C-H). Le tableau 4.12 indique que lors de la formation de la liaison dative ces fréquences ne sont que peu modifiées. Ceci est confirmé par l'expérience: ces valeurs passant en effet de 2874 à 2880 cm^{-1} et de 2780 à 2797 cm^{-1} .

La fréquence 1742 cm^{-1} du formaldéhyde dépend dans la mesure de 56% seulement du déplacement des atomes C et O dans la direction de la valence, pour 18% de la déformation des angles H-C-O et pour 24% de la déformation de l'angle H-C-H. Dans le tableau 4.12 nous observons que lors de la formation du composé d'addition la fréquence carbonyle perturbée comporte aussi un certain mélange entre les coordonnées $R_{C=O}$, R_{HCO} et R_{HCH} . Cette fréquence dépend pour 56% de la déformation de valence C=O, pour 17% de la déformation de l'angle HC-O et 24% de la déformation de l'angle HCH.

Si nous examinons les valeurs V_{kn} calculées pour la fréquence 1503 cm^{-1} du composé de départ nous constatons que celle-ci est due pour 42% à la coordonnée $R_{C=O}$ et pour 58% à la déformation de l'angle CHO et HCH. Dans le composé d'addition, cette fréquence est abaissée à 1470 cm^{-1} . Cette nouvelle valeur est due pour 59% à la déformation CHO et HCH et pour 40% à la déformation de valence C=O.

Les résultats que l'on vient de citer nous permettent de conclure que les coordonnées de déformation de valence du carbonyle et les coordonnées de déformation des angles HCO et HCH sont étroitement liées dans le formaldéhyde.

L'addition de $SbCl_5$ sur l'atome d'oxygène entraîne une diminution de la constante de force F (C=O). Cette dernière passe de 11.6 à mdyn/Å à 10.7 mdyn/Å . Cela est en accord avec les résultats obtenus par Weber (13) qui avait calculé une variation 2.0 mdyn/Å pour la constante de force du composé $CH_3CHO.TiCl_4$. $TiCl_4$ est un accepteur d'effet spectral comparable à celui de $SbCl_5$. On voit une fois de plus que l'abaissement de la fréquence carbonyle lors de la formation d'un composé d'addition est plus forte pour les acides organiques et les chlorures d'acide que pour les aldéhydes et les cétones. Nous rappelons que Petitpierre (44) avait en effet obtenu un écart de 3.3 mdyn/Å pour l'acide benzoïque $TiCl_4$ et Cassimatis (8) des différences de 2.7 mdyn/Å pour $CH_3COCl.TiCl_4$ et 1.69 mdyn/Å pour $CH_3COCH_3.TiCl_4$.

La perturbation que le groupe carbonyle subit lors de la complexation se traduit donc par une différence entre les deux valeurs de la constante de force. L'ordre de liaison C=O, étant pratiquement proportionnel à cette constante, se trouve nettement abaissé (voir 4.4).

La fréquence 1282 cm^{-1} du composé de départ est due totalement à la déformation des angles HCO. Cette vibration de déformation a une valeur inférieure dans le composé d'addition. Nous avons en effet calculé 1249 cm^{-1} et observé 1185 cm^{-1} .

Si nous considérons maintenant la fréquence 1167 cm^{-1} nous voyons qu'elle est due pour 100% à la déformation du carbonyle en dehors du plan de la molécule ($\Delta\phi$). La formation du composé d'addition abaisse cette fréquence à 1151 cm^{-1} , la fréquence expérimentale étant 1143 cm^{-1} .

Dans le tableau 4.12 nous avons trois nouvelles fréquences, qui sont assez proches de valeurs expérimentales. Pour 538 cm^{-1} les 82% de l'énergie potentielle sont dus au déplacement des atomes Sb et O dans la direction de la liaison dative O—Sb. La fréquence 389 cm^{-1} est due à la déformation hors du plan de la molécule de l'angle C-O-Sb.

Nous constatons une fois de plus que l'on fait une erreur importante en voulant attribuer une fréquence à la variation d'une

liaison déterminée. Les vibrations pures sont rares. Dans le formaldéhyde, comme nous venons de le voir, seules les vibrations de valence C-H sont dues pratiquement uniquement aux constantes de force F_{C-H} . Celà provient du fait que H étant très léger ces fréquences sont isolées dans le spectre et ne résonnent pas avec d'autres.

4.4. Constantes de force, ordre de la liaison

En faisant usage de la relation de Gordy (45), nous avons pu estimer l'ordre N de la liaison carbonyle:

$$F_{C=O} = 1.67 N \left[\frac{X_c \cdot X_o}{r^2} \right]^{3/4} + 0.30 \text{ mdyn/\AA}$$

$F_{C=O}$ = constante de force de valence

N = ordre de la liaison

X_c, X_o = électronégativité des atomes C et O

r = longueur de la liaison C=O ($\text{\AA}$)

Lors des calculs de l'ordre de la liaison carbonyle nous n'avons pas tenu compte de l'allongement que la liaison C=O peut subir lors de la formation du composé d'addition.

E. Miller Hayton Jr. & Coll. (46) ont établi des corrélations entre les fréquences de vibration et les distances inter-

atomiques C=O et C=N. En utilisant les diagrammes publiés par ces auteurs et connaissant la fréquence calculée $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ du composé d'addition nous avons déterminé la distance interatomique et recalculé $N_{\text{C=O}}^*$).

Tableau 4.13: Ordre de la liaison C=O

Composé	$\omega (\text{C=O})$ (cm^{-1})	$F (\text{C=O})$ mdyn/Å	$N_{\text{C=O}}$	$N_{\text{C=O}}^*$	$\Delta F/F$ %
H_2CO	1744	11.608	1.78	1.78	
$\text{H}_2\text{CO.SbCl}_5$	1677	10.710	1.64	1.71	
Différence	-67	0.998	0.14	0.07	7.7

5. ETUDE EN RMN DU PROTON DES ALDEHYDES ET DE LEURS
COMPOSES D'ADDITION

5.1. Considérations théoriques

5.1.1. Déplacements chimiques

Dans l'appareil utilisé l'intensité du champ magnétique appliqué varie d'une manière continue dans un intervalle déterminé et la résonance se produit pour une fréquence imposée $\nu_0 = 60$ MHz. Chaque proton possède sa fréquence de précession propre dans un champ magnétique donné, le nuage électronique influençant faiblement, mais dans une mesure détectable, l'intensité du champ magnétique extérieur qu'il faut fournir pour obtenir la fréquence de précession permettant la résonance, c'est-à-dire dans notre cas 60 MHz. Ce phénomène, le déplacement chimique, est d'un intérêt particulier pour la caractérisation des protons. Selon l'entourage de ces derniers dans une molécule, la densité électronique dans leur voisinage, les protons sont plus ou moins fortement déblindés et la valeur du champ magnétique appliqué pour laquelle il y a résonance varie.

La fréquence de précession est directement proportionnelle à l'intensité H_0 du champ magnétique extérieur et au rapport giro-magnétique γ selon l'équation

$$\nu_0 = \gamma H_0 = \frac{\mu}{I \hbar} \mu_N H_0 \quad (\text{sec}^{-1})$$

Le déplacement chimique est proportionnel au champ magnétique extérieur H_{eff} observé ou, ce qui est équivalent, à la fréquence imposée

$$\nu = \gamma H_{\text{eff}} = \gamma(1 + \sigma_{\text{eff}})H_0$$

où H_0 est le champ de résonance pour le proton nu et σ_{eff} la constante d'écran qui rend compte du blindage électronique et des effets d'anisotropie magnétique des atomes voisins et qui pour le proton est de l'ordre de 10^{-6} . Il est préférable d'exprimer les déplacements chimiques sous une forme indépendante du champ magnétique et de la fréquence. On utilise le paramètre δ défini par l'équation

$$\delta = \frac{H_r - H_s}{H_r} \cdot 10^6 \quad (\text{ppm}) \quad (1)$$

où H_r et H_s sont les champs magnétiques pour lesquels la résonance des protons d'une référence et de l'échantillon se produisent.

Comme l'axe des abscisses du spectrogramme est gradué en Hz, l'équation (1) peut être écrite:

$$\delta = \frac{\Delta\nu \text{ (Hz)}}{\nu \text{ (Hz)}} \cdot 10^6 = \frac{\Delta\nu}{60} \text{ ppm} = \frac{\nu_r - \nu_s}{\nu_r} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_r - \sigma_s}{1 + \sigma_r} \cdot 10^6$$

$$\approx (\sigma_r - \sigma_s) \cdot 10^6$$

où δ = déplacement chimique par rapport à la référence. Le facteur 10^6 est destiné à obtenir des nombres suffisamment grands, de sorte que δ , grandeur sans dimension, est exprimé en ppm. On utilise ordinairement comme référence le tétraméthylsilane (TMS), aux protons assez fortement déblindés auxquels on attribue la valeur ar-

bitraire $\delta = 0$. Dans notre étude nous utiliserons les valeurs τ que l'on peut facilement obtenir en posant

$$\tau = 10 - \delta = (10 - (\sigma_r - \sigma_s) 10^6) = 10 + (\sigma_s - \sigma_r) \cdot 10^6 \quad (\text{ppm})$$

5.1.2 Blindage des protons aldéhydiques

Le proton aldéhydique subit différentes influences. Il y a en premier lieu un effet inducteur marqué du groupe carbonyle qui tend à soutirer des électrons à la liaison C-H, ce qui entraîne un déblindage et un abaissement de σ , et de la valeur τ de la résonance.

D'après la théorie approximative de Pople (47), la valeur σ est la valeur moyenne d'un tenseur

$$\sigma = 1/3 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = \sigma' + \sigma'' + \sigma'''$$

Le traitement de Pople est basé sur la théorie quantique de la perturbation produite par le champ local; elle conduit à la séparation de la susceptibilité magnétique χ en deux termes additifs

$$\chi = \chi_d + \chi_p$$

Le terme $\sigma'(H)$, toujours positif (donc effet de blindage électronique), est dû aux électrons de H aldéhydique et dépend de la susceptibilité magnétique χ_d de l'atome H. ($\chi_d < 0$ provient du terme d'approximation de l'énergie du premier ordre (terme "diamagnétique")).

Le terme $\sigma''(H)$, négatif, dépend linéairement de la susceptibilité magnétique χ_p de l'atome H ($\chi_p > 0$ provient du terme d'approximation de l'énergie du deuxième ordre (terme "paramagnétique")).

Le terme $\sigma'''(H)$ de signe variable (mais le plus souvent négatif)

est dû à l'effet des susceptibilités magnétiques $\chi(B)$ provenant de la présence des atomes voisins (dans notre cas $B = C, O$ et éventuellement Sb, Sn de l'accepteur).

χ a la forme d'un tenseur ayant les composantes $\chi_{\alpha, \beta}$ ($\alpha, \beta \sim x, y, z$). D'après la théorie simplifiée de Pople que nous avons mentionnée plus haut, on a alors :

$$\sigma''(H) = - \frac{1}{3N_A} \sum_{B} \sum_{\alpha, \beta} \chi_{\alpha, \beta}(B) \frac{1}{R_B^3} [R_B^2 - 3(R_B)_\alpha (R_B)_\beta]$$

Dans cette expression R_B est la distance internucléaire H-B, et on voit que le signe de $\sigma''(H)$ dépend de la position de H par rapport aux atomes B. Le proton aldéhydique étant soumis à ces nombreux effets est beaucoup plus déblindé qu'un proton aliphatique, la valeur τ de la résonance sera donc faiblement positive ou même négative.

5.2 Interprétation des résultats

5.2.1 Aldéhydes

Dans le tableau 5.1 nous donnons les valeurs τ des déplacements chimiques mesurés pour les protons aldéhydiques, obtenus avec des solutions 0.2 M dans CH_2Cl_2 (a) ou les valeurs relatives à des solutions à 5% dans TMS (b).

Tableau 5.1 Déplacements τ des protons aldéhydiques

(a)	chloral	0.96 ppm	ce travail
(b)	formaldéhyde	0.40 ppm	(48)
(a)	acétaldéhyde	0.28 ppm	(13)
(a)	benzaldéhyde	-0.09 ppm	ce travail

Nous remarquons dans le tableau 5.1 que le proton aldéhydique résonne pour des champs faibles, correspondant à une faible valeur de τ , ce qui peut être attribué à l'effet électron-attracteur et à l'effet d'anisotropie du groupe carbonyle adjacent. Dans le cas du benzaldéhyde les protons sont soumis de plus à l'effet d'anisotropie dû à la circulation des électrons π du cycle aromatique sous l'influence du champ magnétique imposé, ce qui explique que le proton aldéhydique résonne pour un champ plus faible que pour les aldéhydes aliphatiques. En revanche, le proton du chloral résonne pour un champ plus élevé, correspondant à une valeur τ nettement supérieure à celle des aldéhydes formique et acétique. Dans le cas du chloral, on s'attendrait à première vue au contraire, puisque le groupe $\text{Cl}_3\text{C}-$ devrait déblinder l'atome H_{ald} qui devrait résonner pour un champ plus faible que H_2CO et CH_3CHO . Cette valeur τ particulièrement élevée est essentiellement due à l'effet du groupe $\text{Cl}_3\text{C}-$ fortement électron-attracteur, qui provoque un déplacement des électrons des paires libres de l'oxygène vers la double liaison $\text{C}=\text{O}$ en augmentant l'ordre de cette dernière (v. 3.4.2) et en provoquant ainsi une modification de l'effet d'anisotropie du groupe carbonyle dans le sens d'une augmentation de la constante d'écran σ de H_{ald} .

A l'aide de la théorie approximative de Pople déjà citée, Susz (50) à effectué le calcul théorique de l'influence que pourrait avoir sur la constante d'écran σ la modification de la distribution électronique dans la liaison carbonyle du formaldéhyde. En adoptant différentes fonctions d'onde de liaison $\sigma(C=O)$ et $\pi(C=O)$, il a pu montrer que l'effet d'anisotropie du carbonyle varie avec une importance appréciable, ce qui est en accord avec les hypothèses faites pour expliquer la valeur τ particulièrement élevée observée pour le chloral.

5.2.2. Composés d'addition

Tout comme les aldéhydes, les composés d'addition ont été étudiés en solution 0.2 M dans le chlorure de méthylène. Pour connaître le degré de complexation des aldéhydes nous avons enregistré les spectres IR des mêmes solutions. Tous les composés d'addition, sauf celui du chloral, ont montré la complète disparition de la fréquence associée au groupe carbonyle $\omega(C=O)$ caractéristique de l'aldéhyde de départ.

Dans le tableau 5.2 sont portées les valeurs τ des protons aldéhydiques des aldéhydes et des leurs composés d'addition. Nous n'avons pas indiqué les valeurs τ des protons ortho, méta et para du benzaldéhyde, car pour cette molécule le couplage spin-spin dû aux atomes H voisins présente une trop grande complexité. Nous avons cependant observé que l'ensemble des pics de résonance correspondants se déplace vers les champs faibles lors de la formation du composé d'addition.

Pour le composé chloral. SbCl_5 , nous avons mesuré d'après le spectre IR que l'on a 37% moléculaires d'aldéhyde libre dans la solution étudiée. Le pic que nous attribuons au proton aldéhydique est cependant unique, aucun pic n'étant observable pour la valeur $\tau_A = 0.96$ ppm. Nous en concluons à l'échange rapide entre SbCl_5 et le chloral selon



En admettant l'équation bien connue

$$\delta_B = \frac{\delta_s - X_A \delta_A}{X_B} = 10 - \frac{\tau_s - X_A \tau_A}{X_B}$$

l'on a:

$$\tau_B = 10 - \delta_B = \frac{\tau_s - X_A \tau_A}{X_B}$$

Avec les valeurs $\tau_s = 0.70$, $X_A = 0.37$, $X_B = 0.63$ et τ_A mesurées pour le chloral, nous avons calculé la valeur τ_B que nous donnons dans le tableau 5.2 pour le composé d'addition du chloral.

Tableau 5.2 : Valeurs τ d'aldéhydes et de leurs composés d'addition

Aldéhyde	Ac. Lewis	$H_{\text{compl.}}^{\text{ald}}$	H_{ald}	$\Delta\tau$	$\Delta\omega$ (cm^{-1})
CH_3CHO	TiCl_4^*	0.07	0.28	-0.21	- 70
H_2CO	SbCl_5	0.17	0.40	-0.23	- 69
Cl_3CCHO	SbCl_5	0.55	0.96	-0.41	- 63
PhCHO	TiCl_4^*	-0.06	-0.09	+0.03	- 90
$(\text{PhCHO})_2$	SnCl_4	0.02	-0.09	+0.11	-110
PhCHO	SbCl_5	-0.22	-0.09	-0.13	-125

Dans le tableau 5.2 les valeurs avec le signe * ont été obtenues par Weber (13). On voit que $\Delta\tau = \tau_{\text{compl}} - \tau_{\text{ald}}$. En solution tous les composés d'addition possèdent la stoechiométrie 1:1 sauf le complexe $(\text{PhCHO})_2.\text{SnCl}_4$.

On remarquera que le pic caractéristique d'un proton aldéhydique apparaît bien dans tous les composés d'addition, ce qui est une excellente confirmation de la nature de ces derniers.

5.2.3 Valeur $\Delta\tau$ des protons aldéhydiques

En examinant le tableau 5.2 nous observons que les valeurs $\Delta\tau$ obtenues lors de la complexation des aldéhydes aliphatiques sont beaucoup plus négatives que celles obtenues pour l'aldéhyde benzoïque avec différents acides de Lewis.

Les protons aldéhydiques aliphatiques subissent donc un effet de déblindage assez marqué, ce qui revient à dire que la constante d'écran σ diminue assez fortement. Pour les composés du benzaldéhyde, par contre, il arrive même que $\Delta\tau$ soit positif ($\Delta\sigma > 0$), ce qui a été également observé par Weber (13) et Greenvald & Rabinovitz (24). Dans le benzaldéhyde lui-même, le proton aldéhydique est déjà fortement déblindé et soumis à l'effet d'anisotropie dû à la circulation des électrons π et aux paires libres du carbonyle. Lors de la formation de la liaison dative, un déblindage additionnel ne se produit que dans une mesure limitée. On peut donc penser que les électrons déplacés proviendraient surtout du système aromatique, qui jouerait donc un effet de "tampon" lors de la complexation, l'anisotropie du carbonyle ne serait

ainsi pas fortement modifiée, ce qui pourrait expliquer que les déplacements $\Delta\tau$ sont faibles. Weber (13) remarque qu'un appauvrissement électronique du cycle benzénique peut en outre produire un effet sur le proton aldéhydique par effet d'anisotropie, ce qui tendrait à relever quelque peu la valeur $\sigma(H_{ald})$. Pour essayer de comprendre le comportement du proton aldéhydique, le même auteur a formulé quelques hypothèses. Il a notamment fait le calcul théorique de l'influence que pourrait avoir la modification de l'angle $H-C=O$ lors de la complexation; il a évalué une variation de -0.05 ppm par degré, qui en admettant une diminution de cet angle par complexation, la résonance du proton aldéhydique irait vers les champs forts. Si l'on tient compte de l'effet "tampon" qui limiterait fortement les variations de l'anisotropie du groupe $C=O$ lors de la complexation, les modifications de l'angle $H-C=O$ et de l'anisotropie du cycle benzénique pourraient donc bien être à l'origine des valeurs $\Delta\tau$ positives observées dans certains cas.

Les protons aldéhydiques aliphatiques, comme on l'a déjà mentionné plus haut, subissent par contre un déblindage assez marqué. Dans ces composés le groupement CHO est fixé sur des restes non aromatiques H , CH_3 et CCl_3 qui ne pourraient par conséquent pas exercer un effet "tampon" lors de la complexation, ce qui entraînerait alors aussi une importante modification de l'effet d'anisotropie du groupe $C=O$. Le déplacement électronique se ferait ainsi avec une importance appréciable aux dépens de la densité électronique du proton aldéhydique. Ces phénomènes sont particulièrement intenses dans le cas du composé chloral. $SbCl_5$

($\Delta\tau = 0.41$), où la complexation entraînerait une forte variation de l'anisotropie du groupe carbonyle.

Nous n'avons pas pu établir une corrélation entre les valeurs de $\Delta\tau$ et $\Delta\omega$, que nous donnons dans le tableau 5.2.

Dans les spectres enregistrés pour le composé $\text{H}_2\text{CO}.\text{SbCl}_5$, nous n'avons observé qu'un pic unique. D'après le modèle que nous avons adopté (v. fig. 4.3), on devrait avoir un atome H en position anti et un atome d'H en position sin par rapport à l'accepteur, et ceci en accord avec les chercheurs, que nous avons cité dans le chapitre précédent, d'après lesquels l'angle C-O-A mesuré pour des composés semblables était toujours différent de 180° . Dans nos spectres on aurait pu observer deux pics H_{ald} . Ne possédant pas de données précises sur la structure de notre composé et étant donné que la résolution du spectromètre RMN était de ± 0.03 ppm, nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'avoir deux atomes d'hydrogène non équivalents.

6. BIBLIOGRAPHIE

1. B.P. Susz & P. Chalandon, Helv. 41 697 et 1332 (1958).
2. P. Chalandon, Thèse N^o 1281, Université de Genève (1958).
3. G.P. Rossetti & B.P. Susz, Helv. 47 289, 299 et 2053 (1964).
4. J. Goehring, G.P. Rossetti & B.P. Susz, Helv. 46 2639 (1963).
5. B.P. Susz & D. Cassimatis, Helv. 44 395 (1961).
6. " & J.J. Wührmann, Helv. 40 272 (1957).
7. G. Oulevey & B.P. Susz, Helv. 48 630 et 1965 (1965).
8. D. Cassimatis & B.P. Susz, Helv. 43 852 (1960),
" , Thèse N^o 1331, Université de Genève (1961).
9. E.B. Wilson Jr, J.C. Decius & P.C. Cross, Molecular
Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational
Spectra, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York 1955.
10. B. Torre-Mori, Thèse N^o 1374, Université de Genève (1964).
11. B. Petitpierre & B.P. Susz, Helv. 50 392 (1967).
12. J.C. Jaccard & B.P. Susz, Helv. 50 97 (1967).
13. R. Weber & B.P. Susz, Helv. 50 2226 (1967),
" , Thèse N^o 1508, Université de Genève (1970).
14. M.H. Dilke & D.D. Eley, J. Chem. Soc. 2601 (1949).
15. Ch. Raskin, Fizitcheskoï Sbonik Lvov Univ. 3 203 (1957).
16. D. Schwartz & P. Bernd, J. Less-common Metals, 7 108 (1964).
17. Sh. Kawaguchi & T. Ogura, Inorg. Chemistry, 5 844 (1966).
18. H. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 32 1051 (1959).
19. A. Yamamoto & S. Kambara, J. Inorg. Nucl. Chemistry 21 58 (1966).
20. A. Bertoluzza & coll., Ann. Chimica, 55 46 (1965).

21. P.C. Myhre & coll., J. Amer. Chem. Soc. 87 29 (1965).
22. H.C. Duffin & R.B. Tucker, Tetrahedron 24 6999 (1968).
23. L. Paoloni & G.B. Marini-Bettolo, Gazz. Chim. Ital. 89 1972 (1959).
24. A. Greenvald & M. Rabinovitz, Chem. Comm. 642 (1969).
25. L. Fieser & M. Fieser, Advanced Organic Chemistry p. 385, Reinhold Publ. Corp. New York (1961).
26. F. Klages & E. Zange, Chem. Ber. 92 1828 (1959).
27. Titrages au moyen de complexon selon la méthode du prof. Schwarzenbach, Siegfried S.A., Zofingen 1961.
28. S.E. Rasmussen & N.C. Broch, Chem. Comm. 279 (1965).
29. H. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I, 215, Van Nostrand Cy, New York 1946.
30. H. Herzberg, op. cit. II p. 215.
31. R.N. Dixon, J. Chem. Physics 31 258 (1959).
32. A. Streiwieser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists p. 326, J. Wiley & Sons Inc. New York 1961.
33. R.W. Taft Jr., J. Amer. Chem. Soc. 79 1045 (1957).
34. A. Streitwieser Jr., op. cit. p. 173.
35. R.W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. 37 1453 (1954).
36. Sh. Pinchas, Anal. Chem. 27 2 (1955); E.L. Saier & coll., Anal. Chem. 34 824 (1962), J. Phys. Chem. 66 232 (1962); A. Pozefski & N.D. Cogeshall, Anal. Chem. 23 1611 (1951); J.C. Evans & H.J. Bernstein, Canad. J. Chem., 34 1083 (1956); D.F. Eggers & W.E. Lingren, Anal. Chem. 28 1328 (1956); C. Garrigou-Lagrange & coll., J. Chim. Physique 58 559 (1961)

37. P. Cosse & J.H. Schachtschneider, J. Chem. Physics 44 97 (1966).
38. R.W. Kilb & coll., J. Chem. Physics 26 1695 (1957).
39. Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chem. Soc., London 1965.
40. H.H. Nielsen, Phys. Rev. 46 117 (1934).
41. P. Groth & O. Hassel, Acta Chem. Scand. 18 923 (1964).
42. R. Weiss & coll., Bull. Soc. Chim. France 3 1001 (1966).
43. I. Lindqvist & coll., Acta Chem. Scand. 12 134 (1958) et 17 353 (1963).
44. B. Petipierre, Thèse N° 1442, Université de Genève (1967).
45. W. Gordy, J. Chem. Physics 14 305 (1946).
46. E. Miller Layton Jr. & coll., J. Chem. Physics 25 135 (1956).
47. J.A. Pople, Proc. Roy. Soc. A239 541 et 550 (1957),
J. Chem. Physics 37 1 (1962).
48. B. Shapiro & coll., J. Chem. Physics 39 3154 (1963).
49. B.P. Susz, Bull. Soc. Chim. France 2671 (1965).

